



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0113038  
(43) 공개일자 2015년10월07일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)  
**C08F 2/00** (2006.01) **C08F 2/01** (2006.01)  
**C08J 5/00** (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
**C08F 2/001** (2013.01)  
**C08F 2/01** (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7022710
- (22) 출원일자(국제) 2014년01월15일  
 심사청구일자 空
- (85) 번역문제출일자 2015년08월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/051158
- (87) 국제공개번호 WO 2014/119431  
 국제공개일자 2014년08월07일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2013-016990 2013년01월31일 일본(JP)
- (71) 출원인  
**스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤**  
 일본 도쿄도 주오구 신가와 2쵸메 27-1
- (72) 발명자  
**스미다 마사카즈**  
 일본 에히메케 니이하마시 소비라키쵸 5방 1고 스  
 미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 나이  
**야마자키 가즈히로**  
 일본 에히메케 니이하마시 소비라키쵸 5방 1고 스  
 미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 나이
- (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 연속 중합 장치 및 중합체 조성물의 제조 방법

**(57) 요 약**

연속 중합 장치에 있어서, 적어도 제 1 및 제 2 반응 장치 (10, 20) 를 사용한다. 각 반응 장치 (10, 20) 는, 적어도 1 개의 공급구 (11a, 21a 및 21b) 와, 발출구 (11b, 21d) 과, 각 반응 장치 내의 온도를 각각 검지하는 온도 검지 수단 ( $T_1$ ,  $T_2$ ) 을 갖고, 제 1 반응 장치 (10) 의 공급구 (11a) 는, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원 (1,3) 에 접속되고, 그 발출구 (11b) 는, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 에, 접속 라인 (15a) 에 의해 접속된다. 또, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 2 공급구 (21b) 는, 제 2 반응 장치에 새로운 원료 모노머를 공급하는 보충 라인 (15b) 과 접속되어 있다.

(52) CPC특허분류  
*C08J 5/00* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 제 1 및 제 2 반응 장치를 포함하고,

각 반응 장치는, 적어도 1 개의 공급구와, 발출구와, 각 반응 장치 내의 온도를 각각 검지하는 온도 검지 수단을 갖고,

제 1 반응 장치의 공급구는, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원에 접속되고,

제 1 반응 장치의 발출구는, 제 2 반응 장치의 제 1 공급구에 접속 라인에 의해 접속되고,

제 2 반응 장치의 제 2 공급구는, 제 2 반응 장치에 새로운 원료 모노머를 공급하는 보충 라인에 접속되어 있는, 연속 중합 장치.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 보충 라인이 새로운 원료 모노머의 공급원에 접속되고, 그 공급원 및 그 보충 라인의 적어도 일방이 온도 조절 수단을 구비하는, 연속 중합 장치.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 접속 라인이, 냉각 수단을 구비하는, 연속 중합 장치.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 접속 라인이, 제 1 반응 장치의 발출구로부터 제 2 반응 장치의 제 1 공급구까지의 사이에 혼합 수단을 구비하는, 연속 중합 장치.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 각 반응 장치가 조형 (槽型) 반응 장치이며, 상기 각 반응 장치의 발출구는, 각 반응 장치의 정부 (頂部)에 위치하는, 연속 중합 장치.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 각 반응 장치가 완전 혼합형의 반응 장치인, 연속 중합 장치.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 반응 장치의 제 1 또는 제 2 공급구 혹은 상기 제 2 반응 장치에 형성되는 제 3 공급구가, 새로운 중합 개시제의 공급원에 접속되는, 연속 중합 장치.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 반응 장치는, 모두 연속 괴상 중합을 실시하기 위해서 사용되는, 연속 중합 장치.

**청구항 9**

제 1 항에 기재된 연속 중합 장치를 사용하여,

상기 제 1 반응 장치에, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원으로부터, 원료 모노머 및 중합 개시제를 제 1 반응 장치의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 제 1 반응 장치에 있어서 연속 중합에 제공하고, 이에 따라 얻어지는 중간 조성물을 제 1 반응 장치의 발출구로부터 연속적으로 발출하는 제 1 중합 공정과,

상기 제 2 반응 장치에, 상기 중간 조성물을 제 2 반응 장치의 제 1 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 게다가, 제 2 반응 장치의 제 2 공급구에 접속된 보충 라인으로부터 새로운 원료 모노머를 공급하여, 제 2 반응 장치에 있어서 추가로 연속 중합에 제공하고, 이에 따라 얻어지는 중합체 조성물을 제 2 반응 장치의 발출구로부터 연속적으로 발출하는 제 2 중합 공정을 포함하는, 중합체 조성물의 제조 방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 반응 장치의 발출구로부터 접속 라인에 발출되는 중간 조성물과, 상기 보충 라인으로부터 제 2 반응 장치에 공급되는 새로운 원료 모노머의 유량비가,  $0.995 : 0.005 \sim 0.5 : 0.5$  의 범위 이내인, 중합체 조성물의 제조 방법.

**청구항 11**

제 9 항에 있어서,

상기 보충 라인으로부터 제 2 반응 장치에 공급되는 새로운 원료 모노머의 온도가  $-40 \sim 30^{\circ}\text{C}$  인, 중합체 조성물의 제조 방법.

**청구항 12**

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 반응 장치의 온도 검지 수단에 의해 검지되는 제 1 반응 장치 내의 온도, 및 상기 제 2 반응 장치의 온도 검지 수단에 의해 검지되는 제 2 반응 장치 내의 온도는, 모두  $120 \sim 150^{\circ}\text{C}$  의 범위 이내인, 중합체 조성물의 제조 방법.

**청구항 13**

제 9 항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물로부터 얻어지는 성형체.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은, 연속 중합 장치, 즉, 연속적으로 중합을 실시하기 위한 장치에 관한 것이다. 또, 본 발명은, 그와 같은 연속 중합 장치를 사용하여 실시되는 중합체 조성물의 제조 방법에도 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 메타크릴산에스테르계 폴리머 등의 수지 조성물은, 원료 모노머 및 중합 개시제 등을 연속적으로 반응 장치에 공급하여 중합시키는 연속 중합에 의해 제조된다. 이러한 연속 중합법으로는, 용매 (또는 분산매, 이하도동일)를 사용하여 연속 중합하는 연속 용액 중합법이나, 용매를 사용하지 않고 연속 중합하는 연속 괴상 (塊狀) 중합법이 알려져 있다.

[0003] 일반적으로, 연속 용액 중합법은, 용매를 사용하기 때문에 생산성이 낮고, 효율적이지 않다. 이에 반해, 연속 괴상 중합법은, 용매를 사용하지 않고 중합 반응이 실시되기 때문에, 중합체 조성물을 효율적으로 제조할 수 있다는 이점이 있다. 그러나, 실제로는, 연속 용액 중합법과 비교하여, 연속 괴상 중합법에는, 반응 혼합물의 점도가 높기 때문에, 반응의 제어가 곤란하고, 반응계의 제열 (除熱)을 위해서 반응 장치의 내면을 냉각시키면, 중합체 조성물 나아가서는 그것으로부터 얻어지는 수지 조성물의 품질이 저하되는 등, 각종 문제가 있었다. 그래서, 완전 혼합형의 반응 장치를 사용하여, 반응 장치 내에 기상 부분이 없는 만액 상태로 하고, 외

즉으로부터 열의 출입이 없는 단열 상태로 연속 괴상 중합을 실시하는 방법이 제안되어 있다 (특허문현 1). 또한, 이러한 단열 상태를 확보하기 위해서, 반응 장치 내의 온도가 반응 장치의 외벽면의 설정 온도와 동일하게 되도록, 원료 모노머의 공급량 및 중합 개시제의 공급량을 제어하는 연속 중합 장치가 제안되어 있다 (특허문현 2).

## 선행기술문현

### 특허문현

[0004] (특허문현 0001) 일본 공개특허공보 평07-126308호

(특허문현 0002) 일본 공개특허공보 2006-104282호

(특허문현 0003) 일본 공개특허공보 평01-172401호

(특허문현 0004) 일본 공개특허공보 평05-331212호

(특허문현 0005) 일본 공개특허공보 2004-211105호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 최근 메타크릴산에스테르계 폴리머 등의 수지 조성물의 용도가 한층 확대되고, 고품질의 중합체 조성물 (예를 들어, 내열성이나 열 안정성 등의 물성이 우수하고, 불순물의 혼입이 적은 중합체 조성물)을 보다 효율적으로 제조하는 것에 대한 요망이 높아지고 있다. 그러나, 종래의 연속 중합 장치 (특허문현 1 및 2)에서는, 이러한 요망에 따르기에는 반드시 충분하지는 않은 것이 판명되었다.

[0006] 본 발명의 목적은, 신규 연속 중합 장치를 제공하는 것, 및, 그와 같은 연속 중합 장치를 사용하여 실시할 수 있고, 또한 고품질의 수지 조성물을 얻는 데에 적합한 중합체 조성물을 보다 효율적으로 제조할 수 있는 중합체 조성물의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 연속 중합을 실시하기 위해서, 적어도 2 개의 반응 장치 (바람직하게는 완전 혼합형의 반응 장치)를 조합하여 사용하는 것에 대하여 검토하였다. 연속 용액 중합법에서는, 반응 장치를 2 단으로 하여, 전단 (前段) 의 반응 장치로 중합의 대부분을 실시하고, 후단 (後段) 의 반응 장치로 중합을 완결시킴과 함께 중합 개시제 등을 제거하는 장치 (특허문현 3) 나, 전단의 반응 장치로 어느 정도 중합시키고, 후단의 반응 장치로 용매를 첨가하여 중합하는 장치 (특허문현 4) 가 알려져 있다. 그러나, 이들 장치에서는, 반응계의 제 열을 환류 냉각 (반응 장치 내의 원료 모노머 등을 증발시켜 외부로 취출하고, 이것을 냉각 응축한 다음에 재차 반응 장치 내로 되돌린다) 으로 실시하고 있으며, 특히, 생산성을 올리기 위해서 용매가 적은 조건이나 높은 중합률의 조건으로 중합을 실시하면, 반응계 내의 혼합물의 점도가 높아져, 반응계의 국소적 또는 급격한 냉각이 일어나기 쉽고, 반응 장치의 내벽면에 있어서의 겔의 부착 및 성장이 현저해져, 얻어지는 중합체 조성물에 겔화물이 불순물로서 혼입하는 등의 문제가 있다. 또, 연속 용액 중합법에서는, 반응 장치를 2 단으로 하고, 이들 반응 장치에 있어서의 평균 체류 시간을 중합 개시제의 반감기에 대해 소정 범위 내로 설정하는 방법도 제안되어 있다 (특허문현 5). 그러나, 이 방법에 사용되고 있는 장치에서는, 반응계의 제열에는 반응 장치의 외벽면에 형성된 재킷을 사용하고 있고, 특히, 생산성을 올리기 위해서 용매가 적은 조건이나 높은 중합률의 조건으로 중합을 실시하면, 제 1 반응 장치와 제 2 반응 장치를 동일한 중합 온도로 하여 제 2 반응 장치에서 중합률을 올리기 위해서는 제 2 반응 장치의 외벽면에 형성된 재킷을 사용한 국소적 또는 급격한 냉각이 필요해져, 반응 장치의 내벽면에 겔을 부착, 성장시키는 원인이 되기 때문에, 중합체 조성물에 겔화물이 불순물로서 혼입한다는 문제를 해결할 수 없어, 얻어지는 수지 조성물의 품질은 반드시 충분하지는 않다.

[0008] 그래서, 본 발명자들은, 예의 연구 결과, 제 1 반응 장치에 있어서, 원료 모노머를 중합 개시제의 존재하에서 연속적으로 중합시켜 중간 조성물을 형성하고, 이어서, 이 중간 조성물을 제 2 반응 장치 내에 연속적으로 공급하고, 게다가, 제 2 반응 장치에, 별도로, 새로운 원료 모노머를 공급하여 연속 중합 반응을 실시함으로써, 고품질의 수지 조성물, 특히 메타크릴산에스테르계 폴리머를 효율적으로 제조할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명

을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 따라서, 본 발명은 이하의 [1] ~ [13] 을 제공할 수 있다.

[0010] [1]

[0011] 적어도 제 1 및 제 2 반응 장치를 포함하고,

[0012] 각 반응 장치는, 적어도 1 개의 공급구와, 발출구와, 각 반응 장치 내의 온도를 각각 검지하는 온도 검지 수단을 갖고,

[0013] 제 1 반응 장치의 공급구는, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원에 접속되고,

[0014] 제 1 반응 장치의 발출구는, 제 2 반응 장치의 제 1 공급구에 접속 라인에 의해 접속되고,

[0015] 제 2 반응 장치의 제 2 공급구는, 제 2 반응 장치에 새로운 원료 모노머를 공급하는 보충 라인에 접속되어 있는, 연속 중합 장치.

[0016] [2]

[0017] 상기 보충 라인이 새로운 원료 모노머의 공급원에 접속되고, 그 공급원 및 그 보충 라인의 적어도 일방이 온도 조절 수단을 구비하는, 상기 [1] 에 기재된 연속 중합 장치.

[0018] [3]

[0019] 상기 접속 라인이, 냉각 수단을 구비하는, 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 연속 중합 장치.

[0020] [4]

[0021] 상기 접속 라인이, 제 1 반응 장치의 발출구로부터 제 2 반응 장치의 제 1 공급구까지의 사이에 혼합 수단을 구비하는, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치.

[0022] [5]

[0023] 상기 각 반응 장치가 조형 (槽型) 반응 장치이며, 상기 각 반응 장치의 발출구는, 각 반응 장치의 정부 (頂部)에 위치하는, 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치.

[0024] [6]

[0025] 상기 각 반응 장치가 완전 혼합형의 반응 장치인, 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치.

[0026] [7]

[0027] 상기 제 2 반응 장치의 제 1 또는 제 2 공급구 혹은 상기 제 2 반응 장치에 형성되는 제 3 공급구가, 새로운 중합 개시제의 공급원에 접속되는, 상기 [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치.

[0028] [8]

[0029] 상기 제 1 및 제 2 반응 장치는, 모두 연속 괴상 중합을 실시하기 위해서 사용되는, 상기 [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치.

[0030] [9]

[0031] 상기 [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치를 사용하여,

[0032] 상기 제 1 반응 장치에, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원으로부터, 원료 모노머 및 중합 개시제를 제 1 반응 장치의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 제 1 반응 장치에 있어서 연속 중합에 제공하고, 이에 따라 얻어지는 중간 조성물을 제 1 반응 장치의 발출구로부터 연속적으로 발출하는 제 1 중합 공정과,

[0033] 상기 제 2 반응 장치에, 상기 중간 조성물을 제 2 반응 장치의 제 1 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 게다가, 제 2 반응 장치의 제 2 공급구에 접속된 보충 라인으로부터 새로운 원료 모노머를 공급하여, 제 2 반응 장치에 있어서 추가로 연속 중합에 제공하고, 이에 따라 얻어지는 중합체 조성물을 제 2 반응 장치의 발출구로부터 연속적으로 발출하는 제 2 중합 공정을 포함하는, 중합체 조성물의 제조 방법.

[0034] [10]

[0035] 상기 제 1 반응 장치의 발출구로부터 접속 라인에 발출되는 중간 조성물과, 상기 보충 라인으로부터 제 2 반응 장치에 공급되는 새로운 원료 모노머의 유량비가, 0.995 : 0.005 ~ 0.5 : 0.5 의 범위 이내인, 상기 [9]에 기재된 중합체 조성물의 제조 방법.

[0036] [11]

[0037] 상기 보충 라인으로부터 제 2 반응 장치에 공급되는 새로운 원료 모노머의 온도가 -40 ~ 30 °C 인, 상기 [9] 또는 [10]에 기재된 중합체 조성물의 제조 방법.

[0038] [12]

[0039] 상기 제 1 반응 장치의 온도 검지 수단에 의해 검지되는 제 1 반응 장치 내의 온도, 및 상기 제 2 반응 장치의 온도 검지 수단에 의해 검지되는 제 2 반응 장치 내의 온도는, 모두 120 ~ 150 °C 의 범위 이내인, 상기 [9] ~ [11] 중 어느 하나에 기재된 중합체 조성물의 제조 방법.

[0040] [13]

[0041] 상기 [9] ~ [12] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물로부터 얻어지는 성형체.

### 발명의 효과

[0042] 본 발명에 의하면, 신규 연속 중합 장치가 제공된다. 또, 본 발명에 의하면, 그와 같은 연속 중합 장치를 사용하여 실시할 수 있고, 또한 고품질의 수지 조성물 (특히, 메타크릴산에스테르계 폴리머) 을 얻는 데에 적합한 중합체 조성물을 보다 효율적으로 제조할 수 있는 중합체 조성물의 제조 방법도 제공된다.

### 도면의 간단한 설명

[0043] 도 1 은, 본 발명의 하나의 실시형태에 있어서의 연속 중합 장치를 나타내는 개략도이다.

도 2 는, 도 1 의 실시형태에 있어서, 접속 라인에 채킷을 형성한 본 발명의 연속 중합 장치의 예를 나타내는 개략도이다.

도 3 은, 도 1 의 실시형태에 있어서, 접속 라인에 냉각기를 형성한 본 발명의 연속 중합 장치의 예를 나타내는 개략도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 본 발명의 연속 중합 장치는, 적어도 2 개의 반응 장치를 포함하고, 각 반응 장치에 있어서 연속 중합, 예를 들어 연속 괴상 중합 및 연속 용액 중합 중 어느 것이 실시될 수 있다. 본 발명의 연속 중합 장치는, 모든 반응 장치에 있어서 연속 괴상 중합이 실시되는 경우에는 연속 괴상 중합 장치로서 이해되고, 모든 반응 장치에 있어서 연속 용액 중합이 실시되는 경우에는 연속 용액 중합 장치로서 이해된다. 그러나, 이들에 한정되지 않고, 본 발명의 연속 중합 장치는, 어떤 반응 장치 (예를 들어, 전단의 적어도 1 개의 반응 장치) 에서는 연속 괴상 중합이 실시되고, 어떤 반응 장치 (예를 들어, 보다 후단의 적어도 1 개의 반응 장치) 에서는 연속 용액 중합이 실시되는 것이어도 된다.

[0045] 이하, 본 발명의 하나의 실시형태에 대하여, 도 1 ~ 3 을 참조하면서 상세히 서술한다.

[0046] 본 실시형태의 연속 중합 장치는, 적어도 제 1 반응 장치 (10) 및 제 2 반응 장치 (20) 를 포함한다. 이들 반응 장치 (10 및 20) 는, 연속 괴상 중합, 연속 용액 중합 등의 연속 중합을 실시할 수 있으면 특별히 한정은 없고, 예를 들어, 조형 반응 장치나 관형 반응 장치여도 되고, 바람직하게는 (연속) 조형 반응 장치이며, 보다 바람직하게는 완전 혼합형의 (연속) 조형 반응 장치이다. 보다 바람직하게는 반응 장치 (10 및 20) 는, 모두 완전 혼합형의 반응 장치, 바람직하게는 완전 혼합형의 (연속) 조형의 반응 장치이며, 본 실시형태에 있어서는 연속 괴상 중합을 실시하기 위해서 사용되는 것이 특히 바람직하다. 또한, 본 실시형태에 있어서 사용되는 반응 장치 (10 및 20) 는, 모두 연속 괴상 중합을 실시하기 위해서 사용되는 완전 혼합형의 반응 장치에 한정되는 것은 아니다. 이하, 본 발명의 실시형태는, 완전 혼합형의 반응 장치에 대하여 설명하지만, 본 발명에서 사용되는 반응 장치는 완전 혼합형의 반응 장치에 한정되지 않는다.

[0047] 보다 구체적으로는, 제 1 반응 장치 (10) 는, 적어도 공급구 (11a) 와 발출구 (11b) 를 갖고, 바람직하게는 반응 장치의 외벽면의 온도를 조절하기 위한 온도 조절 수단으로서 채킷 (13) 과, 내용물을 교반하기 위한 교반기

(14) 를 추가로 갖고 있어도 된다. 마찬가지로, 제 2 반응 장치 (20) 는, 적어도 제 1 공급구 (21a) 및 제 2 공급구 (21b) 와, 발출구 (21d) 를 갖고, 바람직하게는 반응 장치의 외벽면의 온도를 조절하기 위한 온도 조절 수단으로서 반응 장치의 외벽면을 둘러싸는 재킷 (23) 과, 내용물을 교반하기 위한 교반기 (24) 를 추가로 갖고 있어도 된다. 발출구 (11b 및 21d) 는, 본 실시형태에 있어서 각 반응 장치의 정부에 위치하도록 형성되는 것이 바람직하지만, 이것에 한정되지 않는다. 한편, 공급구 (11a) 그리고 공급구 (21a 및 21b) 는, 본 실시형태를 한정하는 것은 아니지만, 일반적으로는 각 반응 장치의 하방의 임의의 적절한 위치에 형성될 수 있다. 또한, 이들 반응 장치 (10 및 20) 는, 각 반응 장치 내의 온도를 검지하는 온도 검지 수단으로서 온도 센서 ( $T_1$ ,  $T_2$ ) 를 각각 구비한다. 온도 센서 ( $T_1$ ,  $T_2$ ) 의 위치는, 반응 장치 내부의 반응 혼합물의 온도를 검지할 수 있는 위치이면 특별히 한정은 없지만, 반응 장치의 정부에 형성되는 것이 바람직하다.

[0048] 제 1 반응 장치 (10) 및 제 2 반응 장치 (20) 의 용적은, 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. 제 1 반응 장치 (10) 의 용적과 제 2 반응 장치 (20) 의 용적을 다르게 함으로써, 제 1 반응 장치 (10) 와 제 2 반응 장치 (20) 에서 평균 체류 시간을 효과적으로 다르게 할 수 있다.

[0049] 교반기 (14 및 24) 는, 반응 장치 내를 실질적으로 완전 혼합 상태로 하기 위한 것인 것이 바람직하다. 이들 교반기는, 임의의 적절한 교반 날개를 구비하고 있어도 되고, 예를 들어, 미그 (MIG) 날개, 맥스 블렌드 날개 (등록상표, 스미토모 중기계 공업 주식회사 제조), 패들 날개, 더블 헤리컬 리본 날개, 풀존 날개 (등록상표, 주식회사 신코 환경 솔루션 제조) 등을 구비하고 있어도 된다. 반응 장치 내에서의 교반 효과를 증대시키기 위해서는, 반응 장치 내에 배플을 장착하는 것이 바람직하다. 그러나, 본 실시형태는 이것에 한정되지 않고, 반응 장치 내를 혼합, 바람직하게는 실질적으로 완전 혼합 상태로 할 수 있는 한, 교반기 (14 및 24) 대신에 임의의 적절한 구성을 가질 수 있다.

[0050] 반응 장치 (10 및 20) 는, 통상적으로 교반 효율이 높을수록 바람직하기는 하지만, 교반 조작에 의해 반응 장치에 여분의 열량을 가하지 않다는 관점에서는, 교반 동력은 필요 이상으로 크지 않은 쪽이 좋다. 교반 동력은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는  $0.5 \sim 30 \text{ kW/m}^3$  이고, 보다 바람직하게는  $0.5 \sim 20 \text{ kW/m}^3$  이며, 보다 더 바람직하게는  $1 \sim 15 \text{ kW/m}^3$  이다. 교반 동력은, 반응계의 점도가 높아질수록 (또는 반응계 내의 중합체의 함유율이 높아질수록), 크게 설정하는 것이 바람직하다.

[0051] 도시하는 바와 같이, 제 1 반응 장치 (10) 의 공급구 (11a) 는, 원료 모노머 탱크 (원료 모노머의 공급원) (1) 및 중합 개시제 탱크 (중합 개시제 및 경우에 따라 원료 모노머의 공급원) (3) 에 각각 펌프 (5 및 7) 를 통해서, 원료 공급 라인 (9) 을 통해 접속되어 있다. 본 실시형태에 있어서, 제 1 반응 장치 (10) 로의 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원은, 원료 모노머 탱크 (1) 및 중합 개시제 탱크 (3) 이지만, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원의 수 및 원료 모노머 및 중합 개시제의 양태 (예를 들어, 혼합물의 경우에는 그 조성) 등은, 원료 모노머 및 중합 개시제를 제 1 반응 장치 (10) 에 적절히 공급할 수 있는 한, 특별히 한정되지 않는다.

본 실시형태에 필수는 아니지만, 제 1 반응 장치 (10) 에 다른 공급구 (11c) 가 형성될 수 있으며, 이 공급구 (11c) 가, 예를 들어 도 1 에 점선으로 나타내는 바와 같이, 중합 개시제 탱크 (3) 에 펌프 (7) 를 통해서 접속되어 있어도 된다. 이 때, 중합 개시제 탱크 (3) 로부터 공급구 (11a) 로의 공급을 정지해도 되고, 정지하지 않아도 된다. 제 1 반응 장치 (10) 의 발출구 (11b) 는, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 에 접속 라인 (15a) 을 통해 접속될 수 있다. 제 2 반응 장치 (20) 의 발출구 (21b) 는, 발출 라인 (25) 으로 이어져 있다. 이에 따라, 제 1 반응 장치 (10) 와 제 2 반응 장치 (20) 가 직렬 접속될 수 있다. 제 1 반응 장치 (10) 의 발출구 (11b) 와 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 사이의 접속 라인 (15a) 상에는 펌프가 존재하고 있어도 되고, 존재하고 있지 않아도 되지만, 펌프가 존재하지 않는 것이 바람직하다.

[0052] 본 발명은, 접속 라인 (15a) 이, 제 1 반응 장치 (10) 의 발출구 (11b) 로부터 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 와 접속하는 한편으로, 별도로, 새롭게 원료 모노머 (및 경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분) 를 제 2 반응 장치 (20) 에 공급할 수 있는 보충 라인 (15b) 이, 제 2 반응 장치 (20) 의 임의의 위치에 형성된 제 2 공급구 (21b) 와 접속되어 있는 것을 특징으로 한다. 제 2 공급구 (21b) 의 위치는, 특별히 한정은 없고, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 의 하방이어도 되고, 제 1 공급구 (21a) 와 동일한 높이여도 되며, 제 1 공급구 (21a) 의 상방이어도 된다. 제 2 반응 장치 (20) 에 형성한 제 2 공급구 (21b) 로부터, 새롭게 원료 모노머를 별도로 제 2 반응 장치 (20) 내에 공급함으로써, 제 2 반응 장치 (20) 로 새롭게 공급되는 원료 모노머의 온도, 공급량 등의 조건을 더욱 별도로 상세하게 제어할 수 있기 때문에, 고품질의 수지 조성물을 얻는 데에 적합한 중합체 조성물을 보다 효율적으로 제조할 수 있다. 특히, 제 2 반응 장치 (20) 로 공급되는 원료 모노머의 온도를 조절, 바람직하게는 냉각시킴으로써, 제 2 반응 장치 (20) 내에서의 중

합 반응을 바람직하게는 저온에서 제어할 수 있고, 고품질의 수지 조성물, 특히 고품질의 메타크릴산에스테르계 폴리머를 얻는 데에 적합한 중합체 조성물을 보다 효율적으로 제조할 수 있다.

[0053]

보충 라인 (15b) 은, 새롭게 원료 모노머를 제 2 반응 장치 (20) 로 별도 공급하기 위한 것이며, 별도로 새롭게 형성한 원료 모노머 탱크 (원료 모노머 및 경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분의 공급원) (2) 에 펌프 (6) 를 통해서 접속될 수 있다. 본 실시형태에 있어서, 제 2 반응 장치 (20) 로의 새로운 원료 모노머 (및 경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분) 의 공급원은, 별도로 형성한 원료 모노머 탱크 (2) 이지만, 원료 모노머의 공급원의 수 및 원료 모노머의 양태 (예를 들어, 혼합물의 경우에는 그 조성) 등은, 새로운 원료 모노머를 보충 라인 (15b) 으로부터 제 2 반응 장치 (20) 로 적절히 공급할 수 있는 한, 특별히 한정되지 않는다. 또한, 본 발명에서는, 원료 모노머 탱크 (원료 모노머의 공급원) (2) 에 포함되는 원료 모노머는, 원료 모노머 탱크 (원료 모노머의 공급원) (1) 에 포함되는 원료 모노머와 동일해도 되고, 상이해도 된다. 이러한 구성에 의해, 제 1 반응 장치 (10) 및/또는 제 2 반응 장치 (20) 의 온도 등에 따라, 새로운 원료 모노머를 보충 라인 (15b) 으로부터 제 2 반응 장치 (20) 로 공급할 수 있다. 상기 서술한 바와 같이, 제 1 반응 장치 (10) 는, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도를 겸지하는 온도 겸지 수단으로서, 온도 센서 ( $T_1$ ) 를 구비하고 있기 때문에, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 2 공급구 (21b) 의 근방에 있어서의 보충 라인 (15b) 내의 온도, 특히 제 2 반응 장치 (20) 내에 공급되는 원료 모노머의 온도를, 이 온도 센서 ( $T_1$ ) 에 의해 겸지되는 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도 (예를 들어, 미리 설정된 온도 범위) 가 되도록 제어해도 된다. 이 때, 원료 모노머 탱크 (2) 및/또는 보충 라인 (15b) 은, 가열 수단, 냉각 수단, 보온 수단, 단열 수단 등의 온도 조절 수단을 적절히 필요에 따라 구비하고 있어도 된다.

[0054]

본 발명에서는, 원료 모노머 탱크 (2) 및/또는 보충 라인 (15b) 에 온도 조절 수단으로서 바람직하게는 냉각 수단을 형성하고, 원료 모노머 (및 경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분) 를 예를 들어  $-40 \sim 30^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $-40 \sim 10^\circ\text{C}$  의 온도로 냉각시켜, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 2 공급구 (21b) 로부터, 원료 모노머를 제 2 반응 장치 (20) 내에 공급하는 것이 바람직하다. 제 2 반응 장치 (20) 에 원료 모노머를 냉각시켜 공급함으로써, 제 2 반응 장치 (20) 내에서의 중합 반응은 저온에서 진행할 수 있고, 형성되는 중합물 (폴리머) 의 신디오택티시티가 향상하고, 얻어지는 중합체 조성물의 내열성이 향상된다. 또, 이와 같이, 별도로 원료 모노머를 냉각시켜 제 2 반응 장치 (20) 내에 공급함으로써, 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서, 부생성물의 형성이 억제되어, 얻어지는 중합체 조성물의 순도 및 중합도가 향상되고, 그 열 안정성 및 내열성이 향상된다.

[0055]

본 발명에 필수는 아니지만, 제 2 반응 장치 (20) 는, 중합 개시제 탱크 (새로운 중합 개시제 및 경우에 따라 원료 모노머의 공급원) (17) 에 펌프 (19) 를 통해서 접속되어 있는 것이 바람직하다. 본 실시형태에 있어서, 새로운 중합 개시제의 공급원은, 중합 개시제 탱크 (17) 이지만, 새로운 중합 개시제의 공급원의 수 및 중합 개시제의 양태 (예를 들어, 혼합물의 경우에는 그 조성) 등은, 새로운 중합 개시제를 제 2 반응 장치 (20) 에 적절히 공급할 수 있는 한, 특별히 한정되지 않는다. 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19) 가 존재하는 경우, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 가, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 중합 개시제 탱크 (17) 에 펌프 (19) 를 통해서, 접속 라인 (15a) 상의 임의의 위치에서 접속되어 있어도 되고, 혹은, 제 2 반응 장치 (20) 에는 제 3 공급구 (21c) 가 형성될 수 있고, 이 제 3 공급구 (21c) 가, 예를 들어 도 1 에 접선으로 나타내는 바와 같이, 중합 개시제 탱크 (17) 에 펌프 (19) 를 통해서 접속되어 있어도 된다. 이 때, 중합 개시제 탱크 (17) 로부터 접속 라인 (15a) (및 제 1 공급구 (21a)) 으로의 공급을 정지해도 되고, 정지하지 않아도 된다. 또, 도 1 에 접선으로 나타내는 바와 같이, 중합 개시제 탱크 (17) 는, 펌프 (19) 를 통해서, 보충 라인 (15b) 상의 임의의 위치에서 접속되어 있어도 된다. 이 때, 중합 개시제 탱크 (17) 로부터 접속 라인 (15a) (및 제 1 공급구 (21a)) 으로의 공급을 정지해도 되고, 정지하지 않아도 된다.

[0056]

펌프 (5 ~ 7) 그리고 존재하는 경우에는 펌프 (19) 는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 원료 모노머 탱크 (1, 2) 및 중합 개시제 탱크 (3) 로부터의 유량, 그리고 존재하는 경우에는 중합 개시제 탱크 (17) 로부터의 유량을 일정량으로 설정 가능한 펌프인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 바람직하게는 다련식 왕복동 펌프를 들 수 있으며, 보다 바람직하게는 2 련식 무맥동 정량 펌프, 3 련식 무맥동 정량 펌프 등의 무맥동 정량 펌프를 들 수 있다. 이에 따라, 제 1 반응 장치 (10) 로의 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급량 (또는 공급 유량, 이하 도 동일), 보충 라인 (15b) 으로의 새로운 원료 모노머 (및 경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분) 의 공급량, 및 경우에 따라 제 2 반응 장치 (20) 로의 중합 개시제 (또는 원료 모노머 및 중합 개시제) 의 추가 공급량을 제어할 수 있다.

[0057]

또, 제 1 반응 장치 (10) 의 발출구 (11b) 를 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 에 접속하는 접속 라

인 (15a) 은, 접속 라인 (15a) 을 적어도 부분적으로 냉각시킬 수 있는 냉각 수단으로서, 접속 라인 (15a) 의 외벽면의 일부 또는 전부를 둘러싸는 재킷 (16) (도 2 중에 해칭으로 나타낸다) 이나, 도 3 에 나타내는 바와 같은 접속 라인 (15a) 의 일부를 치환한 냉각기 (40) 나, 냉매를 통과시키는 트레이스 배관 등을 구비하고 있어도 된다 (재킷을 구비하는 접속 라인은, 이중관으로서 이해된다). 상기 냉각 수단에 의해 접속 라인 (15a) 을 냉각시킴으로써, 제 1 반응 장치 (10) 및/또는 제 2 반응 장치 (20) 의 온도 등에 따라, 접속 라인 (15a) 의 온도 (보다 상세하게는, 접속 라인 내의 온도) 를 보다 낮게 할 수 있다. 상기 서술한 바와 같이, 제 1 반응 장치 (10) 는, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도를 검지하는 온도 검지 수단으로서, 온도 센서 ( $T_1$ ) 를 구비하고 있기 때문에, 접속 라인 (15a) 의 재킷 (16) (도 2) 이나 냉각기 (40) (냉각 수단) (도 3) 에 의해, 제 2 반응 장치 (20) 에 접속되는 접속 라인 (15a) 내의 온도를, 이 온도 센서 ( $T_1$ ) 에 의해 검지되는 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도가 되도록 제어할 수 있다. 냉각기 (40) 는, 도 3 에 나타내는 바와 같이 상류측 (즉, 제 1 반응 장치 (10) 에 가까운 측) 에 형성해도 되고, 하류측 (즉, 제 2 반응 장치 (20) 에 가까운 측) 에 형성해도 되며, 접속 라인 (15a) 상에 임의의 적절한 양태로 형성되지만, 상류측에 형성하는 것이 바람직하다. 접속 라인 (15a) 의 냉각기 (40) 이외의 라인 부분은, 보온재 (도시하지 않음) 로 덮음으로써 보온해도 되고, 접속 라인 (15a) 의 외벽면을 둘러싸는 재킷 (도 3 에 나타내지 않음) 을 병용하여 냉각시켜도 된다.

[0058]

또, 본 발명에 필수는 아니지만, 접속 라인 (15a) 은, 접속 라인 (15a) 내의 온도 분포의 균일성을 높이고, 또, 접속 라인 (15a) 내를 흐르는 중간 조성물 (후술한다) 에 의한 접속 라인 (15a) 의 폐색을 억제할 수 있다는 점에서, 혼합 수단을 구비하는 것이 바람직하다. 혼합 수단은, 냉각 효율을 높인다는 점에서, 접속 라인 (15a) 의 하류측 부분, 즉, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 에 가까운 측에 구비하는 것이 바람직하다. 혼합 수단으로는, 예를 들어, 스태틱 믹서, 동적 혼합기 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 스태틱 믹서가 바람직하다. 스태틱 믹서는, 구동부를 필요로 하지 않는 믹서이며, 접속 라인 (15a) 에 임의의 적절한 양태로 형성된다. 예를 들어, 도 1 ~ 2 에 있어서는, 접속 라인 (15a) 의 하류측 부분의 내부의 적절한 위치에 스태틱 믹서가 삽입되어 있어도 되고, 접속 라인 (15a) 의 하류측 부분의 일부 또는 전부를, 라인을 형성하는 스태틱 믹서로 치환해도 된다. 도 3 에 있어서는, 접속 라인 (15a) 의 하류측 부분 (냉각기 (40) 가 존재하는 경우에는 그 이외의 라인 부분) 의 내부의 적절한 위치에 스태틱 믹서가 삽입되어 있어도 되고, 접속 라인 (15a) 의 하류측 부분 (냉각기 (40) 가 존재하는 경우에는 그 이외의 라인 부분) 의 일부 또는 전부를, 라인을 형성하는 스태틱 믹서로 치환해도 된다. 스태틱 믹서로는, 예를 들어, 줄처 · 캠테크사 (Sulzer Chemtech Ltd) 제조의 「줄처 믹서」 등을 들 수 있으며, 예를 들어 SMX 형, SMI 형, SMV 형, SMF 형, SMXL 형 등의 줄처 믹서가 사용될 수 있다.

[0059]

중합 개시제 탱크 (17) 가 펌프 (19) 를 통해서 접속 라인 (15a) 상에 접속되어 있는 경우에는, 중합 개시제 (17) 에 접속된 공급 라인 (15c) 과 접속 라인 (15a) 의 합류부의 하류측 부분에 혼합 수단을 구비하는 것이 바람직하다.

[0060]

또, 도 3 의 실시양태에 있어서는, 냉각기 (40) 로서, 냉각 수단과 혼합 수단을 겸비하는 냉각기 (40) 를 형성해도 된다. 냉각 수단과 혼합 수단을 겸비하는 냉각기 (40) 로는, 동적 혼합 기능을 갖는 냉각기, 정적 혼합 기능을 갖는 냉각기를 들 수 있다. 동적 혼합 기능을 갖는 냉각기로는, 예를 들어, 실린더의 냉각이 가능한 스크루 혼합기 등을 들 수 있다. 정적 혼합 기능을 갖는 냉각기로는, 예를 들어, 스태틱 믹서 내장형 열 교환기 등을 들 수 있다. 스태틱 믹서 내장형 열 교환기로는, 전열 면적이 크고, 높은 냉각 능력이 얻어지는 점에서, 줄처 · 캠테크사 제조의 SMR 형 줄처 믹서가 바람직하게 사용된다. 냉각기 (40) 로서, 스태틱 믹서 내장형 열 교환기를 사용하는 경우에는, 접속 라인 (15a) 의 일부 또는 전부를, 라인을 형성하는 스태틱 믹서 내장형 열 교환기로 치환해도 된다.

[0061]

또 여기서, 도 1 을 참조하여 상기 서술한 바와 같이, 보충 라인 (15b) 은, 원료 모노머 탱크 (원료 모노머 및 경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분의 공급원) (2) 에 펌프 (6) 를 통해서 접속되어 있다. 원료 모노머 탱크 (2) 및 보충 라인 (15b) 의 적어도 일방이 온도 조절 수단을 구비하는 것이 바람직하다. 원료 모노머 탱크 (2) 는, 온도 조절 수단으로서, 예를 들어, 원료 모노머 탱크 (2) 의 외벽면을 적어도 부분적으로 피복하는 재킷을 구비하고 있어도 되고, 이러한 온도 조절 수단에 의해, 원료 모노머 탱크 (2) 내의 원료 모노머의 온도를 조절할 수 있다. 원료 모노머 탱크 (2) 가 재킷을 구비하는 경우에는, 보다 효율적으로 온도 조절을 실시할 수 있는 점에서, 원료 모노머 탱크 (2) 내의 원료 모노머를 교반하기 위한 교반 혼합 수단을 추가로 구비하는 것이 바람직하다. 또, 보충 라인 (15b) 은, 온도 조절 수단으로서, 예를 들어, 보충 라인 (15b) 의 외벽면을 적어도 부분적으로 피복하는 재킷이나, 보충 라인 (15b) 의 일부를 치환한 가열/냉각기나, 열매

(熱媒) 를 통과시키는 트레이스 배관 등을 구비하고 있어도 되고 (재킷을 구비하는 보충 라인 (15b) 은, 이중판으로서 이해된다), 이러한 온도 조절 수단에 의해, 보충 라인 (15b) 을 흐르는 원료 모노머의 온도를 조절할 수 있다. 또한, 가열/냉각기로는, 가열/냉각 수단과 혼합 수단을 겸비하는 가열/냉각기, 구체적으로는, 동적 혼합 기능을 갖는 것 (예를 들어, 실린더의 가열/냉각이 가능한 스크루 혼합기) 이나, 정적 혼합 기능을 갖는 것 (예를 들어, 스테틱 믹서 내장형 열 교환기 등) 을 사용해도 된다. 이와 같이, 원료 모노머 탱크 (2) 및 /또는 보충 라인 (15b) 에 구비되는 온도 조절 수단을 사용함으로써, 보충 라인 (15b) 으로부터 제 2 반응 장치 (20) 에 공급되는 새로운 원료 모노머의 온도를 조절할 수 있다.

[0062] 원료 모노머 탱크 (2) 및/또는 보충 라인 (15b) 에 구비되는 온도 조절 수단에 의해, 제 1 반응 장치 (10) 및/또는 제 2 반응 장치 (20) 의 온도 등에 따라, 제 2 반응 장치 (20) 에 공급되는 원료 모노머의 온도를 조절할 수 있다. 상기 서술한 바와 같이, 제 1 반응 장치 (10) 는, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도를 겸지하는 온도 겸지 수단으로서, 온도 센서 ( $T_1$ ) 를 구비하고 있기 때문에, 원료 모노머 탱크 (2) 및/또는 보충 라인 (15b) 에 구비되는 온도 조절 수단에 의해, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 2 공급구 (21b) 근방에 있어서의 보충 라인 (15b) 내의 온도, 특히 원료 모노머의 온도를, 이 온도 센서 ( $T_1$ ) 에 의해 겸지되는 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도가 되도록 제어할 수 있다. 그러나, 원료 모노머 탱크 (2) 및/또는 보충 라인 (15b) 에 구비되는 온도 조절 수단의 예 및 제 2 반응 장치 (20) 에 공급되는 새로운 원료 모노머의 온도 조절 방법은, 이들에 한정되지 않는다.

[0063] 도 1 을 참조하여 상기 서술한 각 부재는 적절히, 후술하는 제어 수단 (도시하지 않음) 에 접속되어, 그 동작이 제어 수단에 의해 제어 가능하도록 전체적으로 구성되는 것이 바람직하다. 이에 따라, 재킷 (온도 조절 수단) (13 및 23) 에 대해 설정되는 반응 장치의 외벽면의 온도와, 온도 센서 (온도 겸지 수단) ( $T_1$ ,  $T_2$ ) 에 의해 겸지되는 반응 장치 내의 온도가, 제 1 반응 장치 (10) 및 제 2 반응 장치 (20) 의 각각에 대해 일치하도록 (바꾸어 말하면, 제 1 반응 장치 (10) 및 제 2 반응 장치 (20) 의 각각에 있어서 단열 상태를 실현하기 위해서), 원료 모노머 및 중합 개시제의 제 1 반응 장치 (10) 로의 공급량을 펌프 (5 및 7) 의 동작을 조정하거나, 혹은 재킷 (13 및 23) 에 대해 설정되는 반응 장치의 외벽면의 온도를 조절할 수 있고, 또한, 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19) 가 존재하는 경우에는 중합 개시제 (또는 원료 모노머 및 중합 개시제) 의 제 2 반응 장치 (20) 로의 추가 공급량을 펌프 (19) 의 동작을 조정할 수 있다. 또, 제 2 반응 장치 (20) 에서 원하는 중합률을 달성하면서, 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서의 중합 온도가 지나치게 높아지지 않도록, 새로운 원료 모노머의 제 2 반응 장치 (20) 로의 공급량을 펌프 (6) 의 동작을 조정함으로써, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 2 공급구 (21b) 근방에 있어서의 보충 라인 (15b) 내의 온도가, 온도 센서 (온도 겸지 수단) ( $T_1$ ) 에 의해 겸지되는 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도가 되도록 할 수 있다. 또, 냉각 수단을 병용하는 경우에는, 도 2 에 있어서는, 접속 라인 (15a) 을 덮는 재킷 (냉각 수단) (16) 에 대해 설정되는 접속 라인 (15a) 의 외벽면의 온도를 조정함으로써, 도 3 에 있어서는, 접속 라인 (15a) 의 일부를 치환한 냉각기 (40) 의 설정 온도를 조정함으로써, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 근방에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도가, 온도 센서 (온도 겸지 수단) ( $T_1$ ) 에 의해 겸지되는 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도가 되도록 할 수 있다. 접속 라인 (15a) 내의 온도는, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 근방 및 경우에 따라 그 밖의 지점에 있어서, 접속 라인 (15a) 내의 온도를 겸지하는 온도 겸지 수단에 의해 실제로 측정하는 것이 바람직하다. 그러나, 제 1 반응 장치 (10) 에 있어서의 중합 반응 조건에 따라서는, 공급한 중합 개시제가 전부 소비되는 등의 요인으로, 발출구 (11b) 로부터 발출되는 중간 조성물 (후술한다) 의 중합 반응이 접속 라인 (15a) 내에서는 진행하지 않는, 즉, 접속 라인 (15a) 내에서 중합 반응열이 발생하지 않는 경우가 있으므로, 그와 같은 경우에는, 제 1 반응 장치 (10) 의 발출구 (11b) 근방에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도는, 온도 센서 (온도 겸지 수단) ( $T_1$ ) 에 의해 겸지되는 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도와 실질적으로 동일한 온도라고 생각해도 된다. 또, 그와 같은 경우에 있어서, 접속 라인 (15a) 을 덮는 재킷 (16) (존재하는 경우) 의 온도 또는 접속 라인 (15a) 의 일부를 치환한 냉각기 (40) (존재하는 경우) 의 온도를 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도로 설정함으로써, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 근방에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도는, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도가 되는 것으로 생각된다. 또한, 도 3 에 있어서, 접속 라인 (15a) 의 냉각기 (40) 이외의 라인 부분에, 그 주위를 둘러싸는 재킷이 형성되는 경우, 그 재킷을 병용함으로써, 접속 라인 (15a) 내의 온도를 조정해도 된다.

[0064] 재킷 (13 및 23) 은, 반응 장치 (10 및 20) 의 각각에 대해 대략 전체를 덮고 있으며, 열매 (熱媒) 공급로 (도시하지 않음) 로부터 증기, 열수, 유기 열 매체 등의 열매를 도입함으로써, 반응 장치 (10 및 20) 를 적절히 가

열 또는 보온한다. 재킷 (13 및 23)의 온도는, 공급되는 열매의 온도 또는 압력에 의해 적절히 조절할 수 있다.

[0065] 재킷 (13 및 23) 내에 도입된 열매는, 열매 배출로 (도시하지 않음)로부터 제거된다. 또, 재킷 (13 및 23)의 온도나 압력은, 열매 배출로 상에 형성된 온도 센서 (도시하지 않음) 등의 센서에 의해 검지된다. 온도 센서 등의 센서의 배치 지점에 대해서는, 특별히 한정되는 것이 아니라, 예를 들어, 열매 공급로 상이나, 재킷 (13 및 23) 내여도 된다. 도 2에 있어서 접속 라인 (15a)에 냉각 수단으로서 구비되는 재킷 (16), 그리고 존재하는 경우에는 원료 모노머 탱크 (2) 및/또는 2차 라인 (15b)에 온도 조절 수단으로서 구비되는 재킷은, 이들 재킷 (13 및 23)과 동일한 구성을 갖는 것이어도 된다. 도 2의 실시형태를 한정하는 것은 아니지만, 전형적으로는, 접속 라인 (15a)은 이중관이어도 되며, 내측관의 내부 공간이 중간 조성물 (후술한다)의 유로가 되고, 내측의 관과 외측의 관 사이의 공간은 열매의 유로 (재킷 (16))가 된다.

[0066] 반응 장치 (10 및 20) 내에서의 중합 반응은, 생성하는 중합체 조성물의 품질을 일정하게 한다는 관점에서, 반응 장치 (10 및 20) 내에서 각각 중합 온도를 대략 일정하게 하여 실행하는 것이 요구된다. 그러므로, 상기 온도 조절 수단 (재킷 (13 및 23))은, 반응 장치 (10 및 20)의 각각의 내온을 대략 일정하게 유지할 수 있도록, 미리 설정된 일정 온도로 제어된다.

[0067] 상기 온도 조절 수단 (재킷 (13 및 23))의 설정 온도는, 후술하는 제어 수단에 전달되고, 모노머 공급 수단 (펌프 5 및 6)이나 개시제 공급 수단 (펌프 (7) 및 존재하는 경우에는 펌프 (19))에 의한 공급 유량의 제어의 필요 여부를 판단하기 위한 데이터가 된다.

[0068] 또, 상기 온도 조절 수단 (재킷 (13 및 23))의 설정 온도는, 상기 열매의 온도 또는 압력을 제어함으로써, 조절 가능하다.

[0069] 제어 수단으로는, 예를 들어, CPU, ROM, RAM 등을 구비하는 제어부 (도시하지 않음)를 들 수 있다.

[0070] 제어부의 ROM은, 펌프 (5 ~ 7) 그리고 존재하는 경우에는 펌프 (19) 등을 제어하는 프로그램을 격납할 수 있는 장치로서, 제어부의 RAM은, 상기 프로그램을 실행하기 위해서, 온도 센서 ( $T_1$ ,  $T_2$ )로 검지된 반응 장치 (10 및 20) 내의 온도 데이터나, 재킷 (13 및 23)의 설정 온도의 데이터, 및 존재하는 경우에는 접속 라인 (15a)의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40)의 설정 온도의 데이터를 일시적으로 격납할 수 있는 장치이다.

[0071] 제어부의 CPU는, 상기 RAM에 격납된, 반응 장치 (10 및 20) 내의 온도 데이터나, 재킷 (13 및 23)의 설정 온도의 데이터에 기초하여, 상기 ROM에 격납된 프로그램을 실행하여, 반응 장치 (10 및 20) 내로의 원료 모노머 및/또는 중합 개시제의 공급 유량을, 모노머 공급 수단 (펌프 5 및 6) 및/또는 개시제 공급 수단 (펌프 (7) 및 존재하는 경우에는 펌프 (19))에 의해 제어시킬 수 있다. 특히, 보충 라인 (15b)으로부터 제 2 반응 장치 (20)에 공급되는 새로운 원료 모노머에 대해서는, 제어부의 CPU는, 상기 RAM에 격납된, 반응 장치 (10 및 20) 내의 온도 데이터나, 접속 라인 (15a)의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40)의 설정 온도의 데이터, 그리고, 실제로 측정되는 경우에는 제 2 반응 장치 (20)의 제 1 공급구 (21a)의 근방 및 그 밖의 지점에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도에 기초하여, 상기 ROM에 격납된 프로그램 (상기 프로그램의 일부여도 되고, 상기 프로그램과 다른 프로그램이어도 된다)을 실행하여, 보충 라인 (15b)으로부터 제 2 반응 장치 (20)로의 원료 모노머의 공급 유량을, 모노머 공급 수단 (펌프 (6))에 의해 제어시킬 수 있다. 또, 접속 라인 (15a)에 냉각 수단으로서 구비될 수 있는 재킷 (16) 또는 냉각기 (40)에 대해서도, 이것과 동일하게 하여, 접속 라인 (15a)의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40)의 설정 온도를 조절할 수 있다.

[0072] 제어 수단 (제어부)에 의한 제어의 일례를, 이하에 나타낸다.

[0073] 온도 센서 ( $T_1$ )로 검지된 반응 장치 (10) 내의 온도가, 온도 조절 수단인 재킷 (13)의 설정 온도를 초과할 때에는, 상기 CPU에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 예를 들어, 반응 장치 (10) 내로의 중합 개시제의 공급 유량을 감소시키도록, 펌프 (7)를 제어한다. 온도 센서 ( $T_2$ )로 검지된 반응 장치 (20) 내의 온도가, 온도 조절 수단인 재킷 (23)의 설정 온도를 초과할 때에는, 상기 CPU에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 예를 들어, 보충 라인 (15b)으로부터 제 2 반응 장치 (20)로의 원료 모노머의 공급 유량을 증가시키도록, 펌프 (6)를 제어한다. 또, 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19)가 존재하는 경우에, 펌프 (19)에 의해 반응 장치 (20)에 중합 개시제를 공급하여 중합을 실시 중, 온도 센서 ( $T_2$ )로 검지된 반응 장치 (20) 내의 온도가, 온도 조절 수단인 재킷 (23)의 설정 온도를 초과할 때에는, 상기 CPU에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 예를 들어, 반응 장치 (20) 내로의 중합 개시제의 공급 유량을 감소시키도록, 펌프 (19)에 의해 반응 장치 (20)에 중합 개시제를 공급하여 중합을 실시 중, 온도 센서 ( $T_2$ )로 검지된 반응 장치 (20) 내의 온도가, 온도 조절 수단인 재킷 (23)의 설정 온도를 초과할 때에는, 상기 CPU에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 예를 들어, 반응 장치 (20) 내로의 중합 개시제의 공급 유량을 감소시키도록, 펌프 (19)를 제어한다.

프 (19) 를 제어한다. 이러한 제어를 실행함으로써, 반응 장치 (10 및/또는 20) 내에서 발생하는 중합열을 감소시킬 수 있고, 그 결과, 반응 장치 (10 및/또는 20) 내의 온도를 저하시킬 수 있다.

[0074] 한편, 반응 장치 (10) 의 온도가 재킷 (13) 의 설정 온도를 하회할 때에는, 상기 CPU 에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 예를 들어, 반응 장치 (10) 내로의 중합 개시제의 공급 유량을 증가시키도록, 펌프 (7) 를 제어한다. 반응 장치 (20) 의 온도가 재킷 (23) 의 설정 온도를 하회할 때에는, 상기 CPU 에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 예를 들어, 보충 라인 (15b) 으로부터 제 2 반응 장치 (20) 로의 원료 모노머의 공급량을 감소시키도록, 펌프 (6) 를 제어한다. 또, 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19) 가 존재하는 경우에, 펌프 (19) 에 의해 반응 장치 (20) 에 중합 개시제를 공급하여 중합을 실시 중, 반응 장치 (20) 의 온도가 재킷 (23) 의 설정 온도를 하회할 때에는, 상기 CPU 에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 예를 들어, 반응 장치 (20) 내로의 중합 개시제의 공급 유량을 증가시키도록, 펌프 (19) 를 제어한다. 이러한 제어를 실행함으로써, 반응 장치 (10 및/또는 20) 내에서 발생하는 중합열을 증가시킬 수 있고, 그 결과, 반응 장치 (10 및/또는 20) 내의 온도를 상승시킬 수 있다.

[0075] 또, 예를 들어, 반응 장치 (10 및 20) 에서의 중합 반응에 있어서, 펌프 (5 ~ 7) 및 존재하는 경우에는 펌프 (19) 를 제어한 결과, 반응 장치 (10 및 20) 내로의 총 공급 유량이 현저하게 감소하는 경우에는, 펌프 (6) 를 제어하여 원료 모노머의 공급 유량을 감소시키거나, 펌프 (7) 및 존재하는 경우에는 펌프 (19) 를 제어하여 중합 개시제의 공급 유량을 감소시키거나 하는 것 뿐만 아니라, 동시에, 펌프 (5) 를 제어하여 원료 모노머의 공급 유량을 증대시키는 것이 바람직하다.

[0076] 또한, 다른 제어예로서, 이하에 나타내는 제어를 들 수 있다. 즉, 온도 센서 ( $T_1$ ) 로 검지된 반응 장치 (10) 내의 온도가, 온도 조절 수단인 재킷 (13) 의 설정 온도를 초과할 때에, 펌프 (5) 를 제어하여 원료 모노머의 공급 유량을 증대시킴으로써, 반응 장치 (10) 내로의 중합 개시제의 상대적인 공급 유량을 감소시킨다. 이와 같은 제어에 의해서도, 반응 장치 (10) 내의 온도를 저하시킬 수 있다.

[0077] 원료 모노머의 총 공급 유량과, 중합 개시제의 공급 유량의 비는, 생성하는 중합체의 종류, 사용하는 중합 개시제의 종류 등에 따라, 적절히 설정하면 된다.

[0078] 또, 원료 모노머의 공급 유량이나, 중합 개시제의 공급 유량을 증대 또는 감소시키는 정도에 대해서도, 생성하는 중합체 조성물의 종류, 사용하는 중합 개시제의 종류 등에 따라, 적절히 설정되는 것이다. 단, 개시제 공급 수단에 의해 반응 장치 (10 및 20) 내에 공급되는 것이, 중합 개시제 단독이 아니라, 중합 개시제를 포함하는 원료 모노머인 경우에는, 중합 개시제의 공급 유량은, 중합 개시제를 포함하는 원료 모노머 중에서의 중합 개시제의 함유 비율을 고려하여 제어할 필요가 있다.

[0079] 또한, 다른 제어예로서, 접속 라인 (15a) 에 냉각 수단으로서 구비될 수 있는 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 에 대해서는, 이하에 나타내는 제어를 들 수 있다. 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 의 근방에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도가, 온도 센서 ( $T_1$ ) 로 검지된 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도 이상의 온도인 경우, 상기 CPU 에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 근방에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도가, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도, 바람직하게는 5 ~ 80 °C 낮은 온도가 되도록, 접속 라인 (15a) 내의 온도를 조절해도 된다. 또, 존재하는 경우에는, 접속 라인 (15a) 의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 의 설정 온도를 보다 낮은 온도로 조절하도록, 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 의 관련 기기 (도시하지 않음) 를 제어한다.

[0080] 접속 라인 (15a) 의 재킷 (16) 의 설정 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로는 재킷 (16) 을 흐르는 열매의 유량 및/또는 온도를 제어함으로써 조절 가능하다. 접속 라인 (15a) 의 냉각기 (40) 의 설정 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 냉각기 (40) 로서 스테틱 막서 내장형 열 교환기를 사용하는 경우에는, 일반적으로 스테틱 막서 내장형 열 교환기를 흐르는 열매의 유량 및/또는 온도를 제어함으로써 조절 가능하다.

[0081] 바람직한 제어예로서, 이하에 나타내는 제어를 실시할 수 있다. 제 2 반응 장치 (20) 의 온도 센서 ( $T_2$ ) 로 검지된 제 2 반응 장치 (20) 내의 온도가, 제 1 반응 장치 (10) 의 온도 센서 ( $T_1$ ) 로 검지된 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도 이상인 경우, 상기 CPU 에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 근방에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도가, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도, 바람직하게는 5 ~ 80 °C 낮은 온도가 되도록 제어하거나, 적절히, 보충 라인 (15b) 으로부터 제 2 반응 장치 (20) 에 공급되는 원료 모노머의 공급 유량을 조정하도록 펌프 (6) 를 제어하거나, 병용하는 경우에는, 접

속 라인 (15a) 의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) (및 냉각기 (40) 와 재킷을 병용하는 경우에는 그 재킷) 의 설정 온도를 조절하도록 상기와 같이 제어하거나, 반응 장치 (10) 및/또는 반응 장치 (20) 로의 다른 공급 유량을 조정하도록 펌프 (5, 7) 및 존재하는 경우에는 펌프 (19) 를 제어하거나 해도 되고, 이에 따라, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도와 제 2 반응 장치 (20) 내의 온도의 차를 작게 할 수 있다. 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19) 가 존재하는 등 하여, 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서 중합열이 발생하는 경우에는, 원료 모노머의 공급 유량을 조정하도록 펌프 (6) 를 제어하는 것, 및 병용하는 경우에는 접속 라인 (15a) 의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) (및 냉각기 (40) 와 재킷을 병용하는 경우에는 그 재킷) 의 설정 온도를 조절하는 것이 효과적이다.

[0082] 또, 바람직한 제어예로서, 제 2 반응 장치 (20) 의 온도 센서 ( $T_2$ ) 로 검지된 제 2 반응 장치 (20) 내의 온도가, 제 1 반응 장치 (10) 의 온도 센서 ( $T_1$ ) 로 검지된 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도 이상인 경우, 상기 CPU 에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 원료 모노머 탱크 (2) 및/또는 보충 라인 (15b) 에 형성한 온도 조절 수단 (존재하는 경우) 을 제어하여, 제 2 반응 장치 (20) 로 공급되는 원료 모노머의 온도를 내리거나, 혹은 중합 개시제 탱크 (17) 로부터의 공급량을 내림으로써, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도와 제 2 반응 장치 (20) 내의 온도의 차를 작게 할 수 있다.

[0083] 또, 본 실시형태에 필수는 아니지만, 발출 라인 (25) 의 하류에는, 예열기 (31) 및 탈휘 압출기 (33) 가 배치될 수 있다. 예열기 (31) 및 탈휘 압출기 (33) 사이에는, 압력 조정 밸브 (도시하지 않음) 가 형성될 수 있다. 탈휘 후의 압출물은, 취출 라인 (35) 으로부터 취출된다.

[0084] 예열기 (31) 에는, 점성 유체를 가열할 수 있는 한, 임의의 적절한 가열기를 사용할 수 있다. 탈휘 압출기 (33) 에는, 스크루식의 단축 또는 다축의 탈휘 압출기를 사용할 수 있다.

[0085] 또한, 탈휘 압출기 (33) 로 분리되는 휘발성 성분 (주로 미반응의 원료 모노머를 포함한다) 으로부터 분리 회수한 원료 모노머를 저장하는 회수 탱크 (37) 가 존재해도 된다.

[0086] 다음으로, 이러한 장치를 사용하여 실시될 수 있는 중합체 조성물의 제조 방법에 대하여 설명한다. 본 실시 형태에서는, 일례로서, 메타크릴산에스테르계 모노머를 연속 중합하는 경우, 바꾸어 말하면, 메타크릴산에스테르계 폴리머를 제조하는 경우에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다.

· 준비

[0088] 먼저, 원료 모노머 및 중합 개시제 등을 준비하지만, 원료 모노머 및 중합 개시제는 이하의 것에 한정되지 않는다.

[0089] 원료 모노머로서, 본 실시형태에서는, 메타크릴산에스테르계 모노머를 사용한다.

[0090] 메타크릴산에스테르계 모노머로는, 예를 들어,

[0091] · 메타크릴산알킬 (알킬기의 탄소수가 1 ~ 4 인 것) 단독, 또는

[0092] · 메타크릴산알킬 (알킬기의 탄소수가 1 ~ 4 인 것) 80 중량% 이상과, 이것과 공중합 가능한 다른 비닐 단량체 20 중량% 이하의 혼합물

[0093] 을 들 수 있다.

[0094] 메타크릴산알킬 (알킬기의 탄소수가 1 ~ 4 인 것) 로는, 예를 들어, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산t-부틸, 메타크릴산sec-부틸, 메타크릴산이소부틸 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 메타크릴산메틸인 것이 바람직하다. 상기 예시의 메타크릴산알킬은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0095] 공중합 가능한 비닐 단량체로는, 예를 들어, 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 1 개 갖는 단관능 단량체나, 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 2 개 이상 갖는 다관능 단량체를 들 수 있다. 구체적으로는, 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 1 개 갖는 단관능 단량체로는, 예를 들어, 메타크릴산벤질, 메타크릴산2-에틸헥실 등의 메타크릴산에스테르류 (단, 상기 메타크릴산알킬 (알킬기의 탄소수가 1 ~ 4 인 것) 를 제외한다) ; 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산2-에틸헥실 등의 아크릴산에스테르류 ; 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산, 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의 불포화 카르복실산 또는 이들의 산 무수물 ; 아크릴산2-하이드록시에틸, 아크릴산2-하이드록시프로필, 아크릴산모노글리세롤, 메타크릴산2-하이드록시에틸, 메타크릴산2-하이드록시프로필, 메타크릴산모노글리세롤 등의 하이드록실기 함유 모노머 ; 아크릴아미드,

메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 디아세톤아크릴아미드, 메타크릴산디메틸아미노에틸 등의 질소 함유 모노머; 알릴글리시딜에테르, 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜 등의 에폭시기 함유 단량체; 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌 등의 스티렌계 단량체를 들 수 있다. 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 2 개 이상 갖는 다관능 단량체로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 부탄디올디메타크릴레이트 등의 글리콜류의 불포화 카르복실산디에스테르; 아크릴산알릴, 메타크릴산알릴, 계피산알릴 등의 불포화 카르복실산의 알케닐에스테르; 프탈산디알릴, 말레산디알릴, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트 등의 다염기산의 폴리알케닐에스테르; 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의 다가 알코올의 불포화 카르복실산에스테르; 디비닐벤젠을 들 수 있다. 상기 예시의 공중합 가능한 비닐 단량체는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0096] 원료 모노머는, 제 1 반응 장치 (10) 와 제 2 반응 장치 (20) 로 나누어 공급될 수 있고, 제 2 반응 장치 (20) 에 대해서는, 원료 모노머는, 보충 라인 (15b) 을 통해 제 2 반응 장치 (20) 에 공급될 수 있다. 또한, 제 1 반응 장치 (10), 제 2 반응 장치 (20) 에 공급될 수 있는 원료 모노머는, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0097] 중합 개시제로서, 본 실시형태에서는, 예를 들어 라디칼 개시제를 사용한다.

[0098] 라디칼 개시제로는, 예를 들어, 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산니트릴, 1,1'-아조비스(1-아세톡시-1-페닐에탄), 디메틸2,2'-아조비스이소부틸레이트, 4,4'-아조비스-4-시아노발레르산 등의 아조화합물; 벤조일페온사이드, 라우로일페온사이드, 아세틸페온사이드, 카프릴릴페온사이드, 2,4-디클로르벤조일페온사이드, 이소부틸페온사이드, 아세틸시클로헥실술포닐페온사이드, t-부틸페온시피발레이트, t-부틸페온시네오데카노에이트, t-부틸페온시네오헵타노에이트, t-부틸페온시-2-에틸헥사노에이트, 1,1-디(t-부틸페온시)시클로헥산, 1,1-디(t-부틸페온시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-디(t-헥실페온시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 디이소프로필페온시디카보네이트, 디이소부틸페온시디카보네이트, 디-sec-부틸페온시디카보네이트, 디-n-부틸페온시디카보네이트, 비스(2-에틸헥실)페온시디카보네이트, 비스(4-t-부틸시클로헥실)페온시디카보네이트, t-아밀페온시-2-에틸헥사노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸페온시-에틸헥사노에이트, 1,1,2-트리메틸프로필페온시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸페온시이소프로필모노카보네이트, t-아밀페온시이소프로필모노카보네이트, t-부틸페온시-2-에틸헥실카보네이트, t-부틸페온시알릴카보네이트, t-부틸페온시이소프로필카보네이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸페온시이소프로필모노카보네이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸페온시이소노나에이트, 1,1,2-트리메틸프로필페온시-이소노나에이트, t-부틸페온시벤조에이트 등의 유기 과산화물을 들 수 있다.

[0099] 이들 중합 개시제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0100] 중합 개시제는, 생성하는 중합체 조성물이나 사용하는 원료 모노머의 종류에 따라 선정된다. 예를 들어, 본 발명을 특별히 한정하는 것은 아니지만, 중합 개시제 (라디칼 개시제) 는, 중합 온도에서의 중합 개시제의 반감기를  $\tau$  (초) 로 하고, 반응 장치에서의 평균 체류 시간을  $\theta$  (초) 로 하여,  $\tau / \theta$  (-) 가, 예를 들어 0.1 이하이고, 바람직하게는 0.02 이하이며, 보다 바람직하게는 0.01 이하인 것을 사용할 수 있다.  $\tau / \theta$  의 값이 이러한 수치 이하이면, 중합 개시제가 반응 장치 내에서 충분히 분해 (나아가서는 라디칼 발생) 되어, 중합 반응을 효과적으로 개시시킬 수 있다. 또, 중합 개시제가 제 1 반응 장치 (10) 내에서 충분히 분해되므로, 접속 라인 (15a) 내에서 중합 개시제가 분해되어 중합을 개시하는 것을 효과적으로 저감할 수 있고, 이 결과, 중간 조성물이 접속 라인 (15a) 을 통과하는 동안에 그 접도가 상승하거나, 중간 조성물에 의해 접속 라인 (15a) 이 폐색되거나 하는 것을 효과적으로 회피할 수 있다.

[0101] 중합 개시제 (라디칼 개시제) 의 공급량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상적으로 원료 모노머 (최종적으로 반응 장치 (10 및 20) 에 공급되는 원료 모노머) 에 대해 0.001 ~ 1 중량% 이다. 중합 개시제 탱크 (3) 및 펌프 (7) 에 더하여, 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19) 가 존재하는 경우에는, 중합 개시제를, 제 1 반응 장치 (10) 와 제 2 반응 장치 (20) 로 나누어 공급할 수 있다. 중합 개시제 탱크 (17) 로부터 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물을 펌프 (19) 에 의해 제 2 반응 장치 (20) 에 공급하는 경우, 반응 장치 (10) 및 반응 장치 (20) 에 공급되는 중합 개시제의 합계 공급량이, 최종적으로 반응 장치 (10 및 20) 에 공급되는 원료 모노머와 반응 장치 (20) 에 새롭게 공급되는 원료 모노머의 합계량에 대해 상기 범위가 되도록 하면 된다.

[0102] 상기 원료 모노머 및 중합 개시제에 더하여 임의의 적절한 다른 성분, 예를 들어 연쇄 이동제나, 이형제, 부타디엔 및 스티렌부타디엔 고무 (SBR) 등과 같은 고무상 중합체, 열 안정제, 자외선 흡수제를 사용해도 된다. 연쇄 이동제는, 생성하는 중합체의 분자량을 조정하기 위해서 사용된다. 이형제는, 중합체 조성물로부터 얻어지는 수지 조성물의 성형성을 향상시키기 위해서 사용된다. 열 안정제는, 생성하는 중합체의 열 분해를

억제하기 위해서 사용된다. 자외선 흡수제는, 생성하는 중합체의 자외선에 의한 열화를 억제하기 위해서 사용된다.

[0103] 연쇄 이동제로는, 단관능 및 다관능 중 어느 연쇄 이동제여도 된다. 구체적으로는, 예를 들어, n-프로필메르캅탄, 이소프로필메르캅탄, n-부틸메르캅탄, t-부틸메르캅탄, n-헥실메르캅탄, n-옥틸메르캅탄, 2-에틸헥실메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄 등의 알킬메르캅탄; 페닐메르캅탄, 티오크레졸 등의 방향족 메르캅탄; 에틸렌티오글리콜 등의 탄소수 18 이하의 메르캅탄류; 에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 소르비톨 등의 다가 알코올류; 수산기를 티오글리콜산 또는 3-메르캅토프로피온산으로 에스테르화한 것, 1,4-디하이드로나프탈렌, 1,4,5,8-테트라하이드로나프탈렌,  $\beta$ -테르페넨, 테르페놀렌, 1,4-시클로헥사디엔, 황화수소 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0104] 연쇄 이동제의 공급량은, 사용하는 연쇄 이동제의 종류 등에 따라 상이하기 때문에, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 메르캅탄류를 사용하는 경우에는, 원료 모노머 (최종적으로 반응 장치 (10 또는 20) 에 공급되는 원료 모노머)에 대해 0.01 ~ 3 중량% 인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 1 중량% 인 것이 보다 바람직하다.

[0105] 이형제로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 고급 지방산 에스테르, 고급 지방족 알코올, 고급 지방산, 고급 지방산 아미드, 고급 지방산 금속염 등을 들 수 있다. 또한, 이형제는, 1 종만이여도 되고, 2 종 이상이여도 된다.

[0106] 고급 지방산 에스테르로는, 구체적으로는, 예를 들어, 라우르산메틸, 라우르산에틸, 라우르산프로필, 라우르산부틸, 라우르산옥틸, 팔미트산메틸, 팔미트산에틸, 팔미트산프로필, 팔미트산부틸, 팔미트산옥틸, 스테아르산메틸, 스테아르산에틸, 스테아르산프로필, 스테아르산부틸, 스테아르산옥틸, 스테아르산스테아릴, 미리스트산미리스틸, 베렌산메틸, 베렌산에틸, 베렌산프로필, 베렌산부틸, 베렌산옥틸 등의 포화 지방산 알킬에스테르; 올레산메틸, 올레산에틸, 올레산프로필, 올레산부틸, 올레산옥틸, 리놀레산메틸, 리놀레산에틸, 리놀레산프로필, 리놀레산부틸, 리놀레산옥틸 등의 불포화 지방산 알킬에스테르; 라우르산모노글리세리드, 라우르산디글리세리드, 라우르산트리글리세리드, 팔미트산모노글리세리드, 팔미트산디글리세리드, 팔미트산트리글리세리드, 스테아르산모노글리세리드, 스테아르산디글리세리드, 스테아르산트리글리세리드, 베렌산모노글리세리드, 베렌산디글리세리드, 베렌산트리글리세리드 등의 포화 지방산 글리세리드; 올레산모노글리세리드, 올레산디글리세리드, 올레산트리글리세리드 등의 불포화 지방산 글리세리드를 들 수 있다. 이들 중에서도, 스테아르산메틸, 스테아르산에틸, 스테아르산부틸, 스테아르산옥틸, 스테아르산모노글리세리드, 스테아르산디글리세리드, 스테아르산트리글리세리드 등이 바람직하다.

[0107] 고급 지방족 알코올로는, 구체적으로는, 예를 들어, 라우릴알코올, 팔미틸알코올, 스테아릴알코올, 이소스테아릴알코올, 베헤닐알코올, 미리스틸알코올, 세틸알코올 등의 포화 지방족 알코올; 올레일알코올, 리놀릴알코올 등의 불포화 지방족 알코올을 들 수 있다. 이들 중에서도, 스테아릴알코올이 바람직하다.

[0108] 고급 지방산으로는, 구체적으로는, 예를 들어, 카프로산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베렌산, 리그노세르산, 12-하이드록시옥타데칸산 등의 포화 지방산; 팔미트레인산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 세토레인산, 에루크산, 리시놀산 등의 불포화 지방산을 들 수 있다.

[0109] 고급 지방산 아미드로는, 구체적으로는, 예를 들어, 라우르산아미드, 팔미트산아미드, 스테아르산아미드, 베렌산아미드 등의 포화 지방산 아미드; 올레산아미드, 리놀레산아미드, 에루크산아미드 등의 불포화 지방산 아미드; 에틸렌비스라우르산아미드, 에틸렌비스팔미트산아미드, 에틸렌비스스테아르산아미드, N-올레일스테아로아미드 등의 아미드류를 들 수 있다. 이들 중에서도, 스테아르산아미드나 에틸렌비스스테아르산아미드가 바람직하다.

[0110] 고급 지방산 금속염으로는, 예를 들어, 상기 서술한 고급 지방산의 나트륨염, 칼륨염, 칼슘염, 바륨염 등을 들 수 있다.

[0111] 이형제의 사용량은, 얻어지는 중합체 조성물에 포함되는 중합체 조성물 100 중량부에 대해, 0.01 ~ 1.0 중량부가 되도록 조정하는 것이 바람직하고, 0.01 ~ 0.50 중량부가 되도록 조정하는 것이 보다 바람직하다.

[0112] 열 안정제로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 인계 열 안정제나 유기 디슬파이드 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 유기 디슬파이드 화합물이 바람직하다. 또한, 열 안정제는 1 종만이여도 되고, 2

종 이상이어도 된다.

[0113] 인계 열 안정제로는, 예를 들어, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 2-[[2,4,8,10-테트라카이스(1,1-디메틸에틸)디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일]옥시]-N,N-비스[2-[[2,4,8,10-테트라카이스(1,1-디메틸에틸)디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일]옥시]-에틸]에탄아민, 디페닐트리데실포스파이트, 트리페닐포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)옥틸포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)옥틸포스파이트가 바람직하다.

[0114] 유기 디슬파이드 화합물로는, 예를 들어, 디메틸디슬파이드, 디에틸디슬파이드, 디-n-프로필디슬파이드, 디-n-부틸디슬파이드, 디-sec-부틸디슬파이드, 디-tert-부틸디슬파이드, 디-tert-아밀디슬파이드, 디시클로헥실디슬파이드, 디-tert-옥틸디슬파이드, 디-n-도데실디슬파이드, 디-tert-도데실디슬파이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 디-tert-알킬디슬파이드가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 디-tert-도데실디슬파이드이다.

[0115] 열 안정제의 사용량은, 얻어지는 중합체 조성물에 포함되는 중합체 조성물에 대해, 1 ~ 2000 중량 ppm 인 것이 바람직하다. 본 발명의 중합체 조성물로부터 성형체를 얻기 위해서 중합체 조성물 (보다 상세하게는, 탈휘후의 수지 조성물) 을 성형할 때, 성형 효율을 높일 목적으로 성형 온도를 좀 높게 설정하는 경우가 있으며, 그 와 같은 경우에 열 안정제를 배합하면 보다 효과적이다.

[0116] 자외선 흡수제의 종류로는, 예를 들어, 벤조페논계 자외선 흡수제, 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 말론산에스테르계 자외선 흡수제, 옥살아닐리드계 자외선 흡수제 등을 들 수 있다. 자외선 흡수제는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들 중에서도, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 말론산에스테르계 자외선 흡수제, 옥살아닐리드계 자외선 흡수제가 바람직하다.

[0117] 벤조페논계 자외선 흡수제로는, 예를 들어, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논-5-술폰산, 2-하이드록시-4-옥틸옥시벤조페논, 4-도데실옥시-2-하이드록시벤조페논, 4-벤질옥시-2-하이드록시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시벤조페논 등을 들 수 있다.

[0118] 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제로는, 예를 들어, 2-시아노-3,3-디페닐아크릴산에틸, 2-시아노-3,3-디페닐아크릴산2-에틸헥실 등을 들 수 있다.

[0119] 벤조트리아졸계 자외선 흡수제로는, 예를 들어, 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(3,5-디-t-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-2-하이드록시-5-메틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-펜틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-(3,4,5,6-테트라하이드로프탈이미딜메틸)페놀, 2-(2-하이드록시-5-t-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸 등을 들 수 있다.

[0120] 말론산에스테르계 자외선 흡수제로는, 통상적으로 2-(1-아릴알킬리덴)말론산에스테르류가 사용되며, 예를 들어, 2-(파라메톡시벤질리덴)말론산디메틸 등을 들 수 있다.

[0121] 옥살아닐리드계 자외선 흡수제로는, 통상적으로 2-알콕시-2'-알킬옥살아닐리드류가 사용되며, 예를 들어, 2-에톡시-2'-에틸옥살아닐리드 등을 들 수 있다.

[0122] 자외선 흡수제의 사용량은, 얻어지는 중합체 조성물에 포함되는 중합체 조성물에 대해, 5 ~ 1000 중량 ppm 인 것이 바람직하다.

[0123] 원료 모노머 탱크 (1)로, 상기 서술한 바와 같은 원료 모노머 (1 종 또는 2 종 이상의 혼합물) 를 (경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분과 함께) 적절히 조합 (調合) 한다. 또한, 원료 모노머 탱크 (2)로, 상기 서술한 바와 같은 원료 모노머 (1 종 또는 2 종 이상의 혼합물) 를 (경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분과 함께) 적절히 조합한다. 원료 모노머 탱크 (2)에는, 원료 모노머를 단독으로 저류해도 되고, 연쇄 이동제 등의 다른 성분을 추가로 포함하고 있어도 된다.

[0124] 원료 모노머 탱크 (2) 및 보충 라인 (15b) 에서는, 예를 들어, 원료 모노머 탱크 (2) 를 적어도 부분적으로 피복하는 재킷이나, 보충 라인 (15b) 을 적어도 부분적으로 피복하는 재킷이나, 보충 라인 (15b) 의 일부를 치환한 가열/냉각기나, 열매를 통과시키는 트레이스 배관 등의 온도 조절 수단에 의해, 원료 모노머 탱크 (2) 의 내부에 저류하고 있는 원료 모노머 및/또는 보충 라인 (15b) 내를 흐르는 원료 모노머의 온도를 조절한다. 원료 모노머 탱크 (2) 가 온도 조절 수단으로서 재킷을 구비하는 경우에는, 보다 효율적으로 온도 조절을 실시할 수 있는 점에서, 원료 모노머 탱크 (2) 내의 원료 모노머를 교반하는 것이 바람직하다. 온도 조절의

정도는, 보충 라인 (15b) 으로부터 제 2 반응 장치 (20) 에 공급되는 원료 모노머에 대해 소망되는 온도에 따라 적절히 조정한다. 또, 중합 개시제 탱크 (3) 로, 상기 서술한 바와 같은 중합 개시제를, 필요에 따라 원료 모노머와 (경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분과 함께) 적절히 조합한다. 중합 개시제 탱크 (3) 에는, 중합 개시제를 단독으로 저류해도 되고, 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분을 추가로 포함할 수 있다) 의 형태로 저류해도 된다. 중합 개시제 탱크 (17) 를 사용하는 경우, 중합 개시제 탱크 (17) 로, 상기 서술한 바와 같은 중합 개시제를, 필요에 따라 원료 모노머와 (경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분과 함께) 적절히 조합할 수 있다. 중합 개시제 탱크 (17) 에는, 중합 개시제를 단독으로 저류해도 되고, 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분을 추가로 포함할 수 있다) 의 형태로 저류해도 된다. 단, 중합 개시제 탱크 (17) 에 펌프 (19) 를 통해서 제 2 반응 장치 (20) 의 제 3 공급구 (21c) 가 접속되는 경우에는, 중합 개시제를 단독으로 저류하면, 중합 개시제가 단독으로 제 2 반응 장치 (20) 에 공급되기 때문에, 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서 국소적으로 중합 반응이 진행할 우려가 있다. 이에 반해, 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물의 형태로 저류하면, 중합 개시제가 원료 모노머의 일부와 미리 혼합되어 있으므로, 이러한 우려가 해소될 수 있다. 또, 중합 개시제와 원료 모노머를 혼합하기 위해서, 중합 개시제 탱크 (17) 는, 펌프 (19) 를 통해서, 제 2 반응 장치 (20) 의 제 2 공급구 (21b) 에 접속된 원료 모노머를 공급하는 보충 라인 (15b) 과 접속되어 있어도 된다. 중합 개시제 탱크 (17) 를 사용하는 경우, 예를 들어, 중합 개시제 탱크 (17) 를 적어도 부분적으로 피복하는 재킷이나, 중합 개시제 탱크 (17) 와 제 2 반응 장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a), 제 2 공급구 (21b) 또는 제 3 공급구 (21c) 를 잇는 라인의 일부를 치환한 가열/냉각기나, 열매를 통과시키는 트레이스 배관 등의 온도 조절 수단에 의해, 중합 개시제 또는 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분을 추가로 포함할 수 있다) 의 온도를 조절하는 것이 바람직하다. 중합 개시제 탱크 (17) 가 온도 조절 수단으로서 재킷을 구비하는 경우에는, 보다 효율적으로 온도 조절을 실시할 수 있는 점에서, 중합 개시제 탱크 (17) 내의 중합 개시제 또는 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분을 추가로 포함할 수 있다) 을 교반하는 것이 바람직하다.

[0125] · 제 1 중합 공정

[0126] 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원인 원료 모노머 탱크 (1) 및 중합 개시제 탱크 (3) 로부터, 원료 모노머 및 중합 개시제를 제 1 반응 장치 (10) 에 공급구 (11a) 로부터 연속적으로 공급한다. 구체적으로는, 원료 모노머 탱크 (1) 로부터 원료 모노머를 펌프 (5) 에 의해, 및, 중합 개시제 탱크 (3) 로부터 중합 개시제 (바람직하게는 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물, 본 명세서에 있어서 간단히 중합 개시제라고도 한다) 를 펌프 (7) 에 의해, 원료 공급 라인 (9) 을 통해 하나가 되어, 제 1 반응 장치 (10) 에 공급구 (11a) 로부터 연속적으로 공급한다.

[0127] 또, 중합 개시제 탱크 (3) 로부터 중합 개시제를 펌프 (7) 에 의해, 도 1 에 접선으로 나타내는 바와 같이, 제 1 반응 장치 (10) 에 다른 공급구 (11c) 로부터 공급해도 된다.

[0128] 제 1 반응 장치 (10) 로의 중합 개시제의 공급에 있어서, 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물을 중합 개시제 탱크 (3) 에 조합하여 공급하는 경우, 원료 모노머 탱크 (1) 로부터의 원료 모노머의 공급 유량 A (kg/h) 와, 중합 개시제 탱크 (3) 로부터의 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (중합 개시제의 함유 비율이 0.002 ~ 10 중량% 인 것.) 의 공급 유량 B (kg/h) 의 비 A:B 는, 80:20 ~ 98:2 의 범위가 되도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0129] 제 1 반응 장치 (10) 로 공급되는 원료 모노머 및 중합 개시제의 온도는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 반응 장치 내의 열 벨런스를 무너뜨려, 중합 온도를 변동시키는 요인이 되는 것인 것이기 때문에, 적절히, 가열/냉각기 (도시하지 않음) 에 의해 반응 장치 (10) 에 공급되기 전에 온도 조절하는 것이 바람직하다.

[0130] 이상과 같이 하여 제 1 반응 장치 (10) 에 공급된 원료 모노머 및 중합 개시제는, 연속 중합에, 본 실시형태에 있어서는 바람직하게는 연속 괴상 중합 (바꾸어 말하면, 용매없는 중합) 에 제공된다. 이 제 1 중합 공정은, 중합 반응을 도중까지 진행시키는 것이면 되고, 제 1 반응 장치 (10) 의 발출구 (11b) 로부터 중간 조성물이 연속적으로 발출된다.

[0131] 또, 제 1 반응 장치 (10) 에 있어서, 중합 반응을 완전히 실시해도 된다.

[0132] 제 1 중합 공정에 있어서, 연속 중합은, 반응 장치가 반응 혼합물로 채워져 실질적으로 기상이 존재하지 않는 상태 (이하, 「만액 상태」 라고 한다) 로 실시될 수 있는 것이 바람직하다. 이것은, 연속 괴상 중합에 특

히 적합하다. 이 만액 상태에 의해, 반응 장치의 내벽면에 젤이 부착되어 성장한다는 문제나, 이 젤이 반응 혼합물에 혼입함으로써, 최종적으로 얻어지는 중합체 조성물의 품질이 저하된다는 문제가 발생하는 것을, 미연에 방지할 수 있다. 또한, 이 만액 상태에 의해, 반응 장치의 용적 전체를 반응 공간에 유효 이용할 수 있고, 따라서, 높은 생산 효율을 얻을 수 있다.

[0133] 바람직한 만액 상태는, 제 1 반응 장치 (10) 의 발출구 (11b) 를 본 실시형태와 같이 반응 장치 정부에 위치시킴으로써, 제 1 반응 장치 (10) 로의 공급 및 발출을 연속적으로 실시하는 것만으로 간편하게 실현할 수 있다.

반응 장치 정부에 발출구가 위치하는 것은, 메타크릴산에스테르계 모노머를 연속 중합하는 데에 특히 적합하다.

[0134] 또 제 1 중합 공정에 있어서, 연속 중합은, 단열 상태 (실질적으로 반응 장치의 외부로부터의 열의 출입이 없는 상태) 로 실시될 수 있다. 이것은, 연속 괴상 중합에 특히 적합하다. 이 단열 상태에 의해, 반응 장치의 내벽면에 젤이 부착되어 성장한다는 문제나, 이 젤이 반응 혼합물에 혼입함으로써, 최종적으로 얻어지는 중합체 조성물의 품질이 저하된다는 문제가 발생하는 것을, 미연에 방지할 수 있다. 또한, 이 단열 상태에 의해, 중합 반응을 안정화시킬 수 있고, 폭주 반응을 억제하기 위한 자기 제어성을 가져올 수 있다.

[0135] 단열 상태는, 제 1 반응 장치 (10) 의 내부의 온도와, 그 외벽면의 온도를 거의 동일하게 함으로써 실현할 수 있다. 구체적으로는, 상기 서술한 제어 수단 (도시하지 않음) 을 이용하여, 재킷 (온도 조절 수단) (13) 에 대해 설정되는 제 1 반응 장치 (10) 의 외벽면의 온도와, 온도 센서 (온도 검지 수단) ( $T_1$ ) 에 의해 검지되는 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도가 일치하도록, 원료 모노머 및 중합 개시제의 제 1 반응 장치 (10) 로의 공급량을 펌프 (5 및 7) 의 동작을 조정함으로써 실현할 수 있다. 또한, 반응 장치의 외벽면의 온도를, 반응 장치 내의 온도에 비해 지나치게 높게 설정하면, 반응 장치 내에 여분의 열이 가해지기 때문에, 바람직하지 않다.

반응 장치 내와 반응 장치 외벽면의 온도차는 작을수록 바람직하고, 구체적으로는  $\pm 5$  °C 정도의 폭으로 조정하는 것이 바람직하다.

[0136] 제 1 반응 장치 (10) 내에서 발생하는 중합열이나 교반열은, 통상적으로 제 1 반응 장치 (10) 로부터 중간 조성물을 발출할 때에 가져가버린다. 중간 조성물이 가져가는 열량은, 중간 조성물의 유량, 비열, 중합 반응의 온도에 의해 정해진다.

[0137] 제 1 중합 공정에 있어서의 연속 중합의 온도는, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도 (온도 센서 ( $T_1$ ) 로 검지된다) 로서 이해된다. 제 1 중합 공정은, 예를 들어 120 ~ 180 °C 의 범위 이내의 온도에서, 바람직하게는 130 ~ 175 °C 의 범위 이내의 온도에서 실시된다. 단, 반응 장치 내의 온도는, 정상 상태에 이를 때까지는 여러 조건에 따라 변동할 수 있는 것에 유의하기 바란다.

[0138] 제 1 중합 공정에 있어서의 연속 중합의 압력은, 제 1 반응 장치 (10) 내의 압력으로서 이해된다. 이 압력은, 반응 장치 내에서 원료 모노머의 기체가 발생하지 않도록, 반응 장치 내의 온도에 있어서의 원료 모노머의 증기압 이상의 압력으로 되고, 통상적으로 게이지압으로 1.0 ~ 2.0 MPa 정도이다.

[0139] 제 1 중합 공정에 있어서의 연속 중합에 제공되는 시간은, 제 1 반응 장치 (10) 의 평균 체류 시간으로서 이해된다. 제 1 반응 장치 (10) 에 있어서의 평균 체류 시간은, 중간 조성물에 있어서의 중합체의 생산 효율 등에 따라 설정될 수 있는 것으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 15 분 ~ 6 시간이다. 제 1 반응 장치 (10) 에 있어서의 평균 체류 시간은, 펌프 (5 및 7) 를 사용하여 제 1 반응 장치 (10) 로의 원료 모노머 등의 공급량 (공급 유량) 을 변경함으로써 조절할 수 있지만, 제 1 반응 장치 (10) 의 용적에 크게 의존하므로, 후술하는 바와 같이, 제 1 반응 장치 (10) 의 용적 및 제 2 반응 장치 (20) 의 용적을 어떻게 설계할지가 중요하다.

[0140] 이상과 같이 하여 중간 조성물이 제 1 반응 장치 (10) 의 발출구 (11b) 로부터 연속적으로 발출된다. 얻어진 중간 조성물은, 생성한 중합체 및 미반응의 원료 모노머를 포함하고, 또한, 미반응의 중합 개시제, 중합 개시제 분해물 등을 포함할 수 있다.

[0141] 중간 조성물에 있어서의 중합률은, 본 실시형태를 한정하는 것은 아니지만, 바람직하게는 5 ~ 80 중량% 이다. 또한, 중간 조성물에 있어서의 중합률은, 대체로 중간 조성물 중의 중합체 함유율에 상당한다.

[0142] · 중간 냉각 공정

[0143] 상기 서술한 바와 같이 하여 얻어진 중간 조성물은, 제 1 반응 장치 (10) 의 발출구 (11b) 로부터 연속적으로 발출되어 접속 라인 (15a) 내를 흐른다. 그리고, 접속 라인 (15a) 내를 흐르는 중간 조성물은, 제 2 반응

장치 (20) 의 제 1 공급구 (21a) 로부터, 연속적으로 제 2 반응 장치 (20) 내로 공급될 수 있다.

[0144] 접속 라인 (15a) 내를 흐르는 중간 조성물의 온도는, 특별히 한정은 없고, 예를 들어, 120 ~ 180 °C, 바람직하게는 130 ~ 180 °C, 보다 바람직하게는 135 ~ 175 °C 이며, 도 2 또는 도 3 의 실시형태와 같이 재킷 (16), 냉각기 (40) 등의 냉각 수단을 병용하여, 예를 들어, 50 ~ 120 °C, 바람직하게는 60 ~ 110 °C, 보다 바람직하게는 70 ~ 110 °C 의 온도로 냉각시켜 온도를 조절해도 된다.

[0145] 또, 중합 개시제 탱크 (17) 가 펌프 (19) 를 통해서 접속 라인 (15a) 상에 접속되어 있는 경우에는, 중간 조성물에 중합 개시제 탱크 (17) 로부터 공급되는 중합 개시제, 또는 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분을 추가로 포함할 수 있다) 을 첨가함으로써도, 중간 조성물을 냉각시킬 수 있다. 중합 개시제 또는 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물로는, 접속 라인 (15a) 에 공급되는 시점에서, 예를 들어 -40 ~ 30 °C, 바람직하게는 -40 ~ 10 °C 의 것을 사용할 수 있다.

[0146] 또, 도 2 또는 도 3 의 실시형태와 같이 냉각 수단을 병용하는 경우에는, 제 1 반응 장치 (10) 의 밸출구 (11b) 로부터 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 까지의 사이, 중간 조성물을, 접속 라인 (15a) 에 구비된 냉각 수단인 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 에 의해 연속적으로 냉각될 수 있다. 이러한 냉각 및 온도의 조절은, 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 에 있어서의 중간 조성물의 온도가, 제 1 반응 장치 (10) 의 밸출구 (11b) 에 있어서의 중간 조성물의 온도보다, 예를 들어 5 ~ 80 °C 낮아지도록 실시될 수 있다.

[0147] 또, 본 발명에 필수는 아니지만, 접속 라인 (15a) 에 혼합 수단을 형성하는 것이 바람직하다. 혼합 수단을 형성함으로써, 접속 라인 (15a) 내를 흐르는 중간 조성물이 균일하게 혼합되어, 온도 분포가 균일하게 되기 쉽고, 또, 중간 조성물에 의한 접속 라인 (15a) 의 페색을 억제할 수 있다. 접속 라인 (15a) 에 혼합 수단을 형성하는 경우에는, 접속 라인 (15a) 에 스탠다드 퍽시나 동적 혼합기를 형성해도 되고, 접속 라인 (15a) 에 혼합 수단과 냉각 수단을 겸비하는 냉각기 (40) 를 형성해도 된다.

[0148] 냉각의 정도는, 예를 들어 상기 서술한 바람직한 제어예와 같이 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도와 제 2 반응 장치 (20) 내의 온도의 차 등에 따라 다양할 수 있고, 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서의 원하는 중합 온도 및 중합률에 따라 조정될 수 있지만, 구체적으로는, 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 에 있어서의 중간 조성물의 온도가, 제 1 반응 장치 (10) 의 밸출구 (11b) 에 있어서의 중간 조성물의 온도보다, 예를 들어 5 ~ 80 °C 낮아지도록 실시될 수 있다.

#### · 제 2 반응 장치 (20) 로의 새로운 모노머의 공급 공정

[0150] 본 발명에서는, 제 2 반응 장치 (20) 에 새롭게 원료 모노머를 공급함으로써, 접속 라인 (15a) 으로부터 공급되는 중간 조성물을 더욱 냉각 및/또는 온도 조절하여, 제 2 반응 장치 (20) 에서 순조롭게 연속 중합 반응을 실시함으로써, 고품질의 수지 조성물을 얻기 위한 중합 조성물을 효율적으로 조제할 수 있다.

[0151] 구체적으로는, 원료 모노머 탱크 (2) 로부터, 보충 라인 (15b) 을 통해, 새로운 원료 모노머 (경우에 따라, 원료 모노머와 연쇄 이동제 등의 다른 성분의 혼합물) 를 필요에 따라 냉각 및/또는 온도 조절하면서, 바람직하게는 냉각시켜 제 2 반응 장치 (20) 로 연속적으로 공급한다. 보다 구체적으로는, 원료 모노머 탱크 (2) 로부터, 원료 모노머 (경우에 따라, 원료 모노머와 연쇄 이동제 등의 다른 성분의 혼합물) 를 펌프 (6) 에 의해, 보충 라인 (15b) 을 통해, 필요에 따라 온도 조절하고, 바람직하게는 냉각시키면서, 제 2 반응 장치 (20) 로 연속적으로 공급한다.

[0152] 제 1 반응 장치 (10) 의 밸출구 (11b) 로부터 접속 라인 (15a) 에 밸출되는 중간 조성물 (원래의 중간 조성물) 의 유량 N (kg/h) 과, 보충 라인 (15b) 으로부터 제 2 반응 장치 (20) 에 공급되는 원료 모노머의 유량 C (kg /h) 의 비 (N : C) 는, 0.995 : 0.005 ~ 0.5 : 0.5, 바람직하게는 0.9 : 0.1 ~ 0.5 : 0.5, 보다 바람직하게는 0.8 : 0.2 ~ 0.6 : 0.4 의 범위 이내이다. 원료 모노머의 유량 C 가 지나치게 적으면, 중간 조성물의 충분한 냉각 효과가 얻어지지 않을 우려가 있고, 원료 모노머의 유량 C 가 지나치게 많으면, 제 2 반응 장치 (20) 로부터 밸출되는 중합체 조성물 중의 미반응의 원료 모노머의 비율이 높아져, 회수계에 부하가 걸리기 쉬워지는 것이나, 제 2 반응 장치 (20) 에서의 체류 시간이 짧아지기 때문에, 원하는 생산성을 달성하기 위해서 필요한 중합 개시제의 양이 많아져, 얻어지는 중합체의 열 안정성이 저하될 우려가 있다.

[0153] 본 발명에서는, 제 1 반응 장치 (10) 의 밸출구 (11b) 로부터 밸출된 중간 조성물 (원래의 중간 조성물) 보다 낮은 온도의 원료 모노머를 제 2 반응 장치 (20) 에 공급함으로써, 제 2 반응 장치 (20) 내에서 중간 조성물을 냉각시킬 수 있다. 바꾸어 말하면, 제 2 반응 장치 (20) 에 공급된 중간 조성물의 온도는, 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서, 원래의 중간 조성물 (즉, 제 1 반응 장치 (10) 로부터 밸출된 중간 조성물 또는 접속 라인

(15a) 내를 흐르는 중간 조성물)의 온도보다 낮아진다. 이러한 냉각은, 제 2 반응 장치 (20) 내의 중간 조성물 (또는 중합 반응 혼합물)의 온도가, 제 1 반응 장치 (10)의 발출구 (11b)에 있어서의 중간 조성물의 온도보다, 예를 들어 5 ~ 80 °C 낮아지도록 실시될 수 있다.

[0154] 원료 모노머 탱크 (2)로부터 펌프 (6)를 통해서 공급되는 원료 모노머는, 보충 라인 (15b)으로부터 제 2 반응 장치 (20)의 제 2 공급구 (21b)에 공급되는 시점에서, 예를 들어 -40 ~ 30 °C, 바람직하게는 -40 ~ 10 °C의 온도의 것을 사용할 수 있다. 온도가 너무 낮으면, 원료 모노머의 종류에 따라서는 응고되어, 보충 라인 (15b) 내가 폐색될 우려가 있다. 한편, 온도가 지나치게 높으면, 제 2 반응 장치 (20) 내에서 중간 조성물의 충분한 냉각 효과가 얻어지지 않을 우려가 있다.

[0155] 또한, 원료 모노머 탱크 (2)로부터 제 2 반응 장치 (20)에 공급되는 원료 모노머의 온도는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 반응 장치 (20)의 열 벨런스를 무너뜨려 반응 장치 (20)의 중합 온도를 변동시키는 요인으로 되기 때문에, 적절히 가열/냉각기에 의해 반응 장치 (20)에 공급되기 전에 온도 조절하는 것이 바람직하다.

[0156] · 제 2 중합 공정

[0157] 제 2 중합 공정은, 제 1 중합 공정 후에 직렬적으로 실시될 수 있는 것이다.

[0158] 상기 서술한 바와 같이 하여 접속 라인 (15a)을 통해 필요에 따라 냉각된 중간 조성물은, 제 2 반응 장치 (20)에 제 1 공급구 (21a)로부터 공급된다. 그리고, 원료 모노머 탱크 (2)로부터, 펌프 (6)를 통해서, 원료 모노머 (및 경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분)는, 필요에 따라 중간 조성물보다 낮은 온도로 냉각될 수 있고, 보충 라인 (15b)을 통해서, 제 2 반응 장치 (20)에 제 2 공급구 (21b)로부터 공급될 수 있다. 이와 같이 하여 제 2 반응 장치 (20)에 공급되는 중간 조성물 및 추가 원료 모노머는, 제 2 반응 장치 (20)에서 추가로 연속 중합에, 본 실시형태에 있어서는 바람직하게는 연속 괴상 중합에 제공된다. 이 제 2 중합 공정은, 중합 반응을 원하는 중합률까지 진행시킬 수 있는 것이며, 제 2 반응 장치 (20)의 발출구 (21d)로부터 중합체 조성물 (또는 중합 시럽)이 연속적으로 발출될 수 있다.

[0159] 이하, 제 2 중합 공정에 대하여 제 1 중합 공정과 상이한 점을 중심으로 설명하고, 특별히 설명이 없는 한 제 1 중합 공정과 동일한 설명이 들어맞는 것으로 한다.

[0160] 제 2 중합 공정에서는, 원료 모노머 탱크 (2)로부터, 펌프 (6)를 통해서, 원료 모노머 (및 경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분)를 필요에 따라 온도 조절, 바람직하게는 냉각시키면서, 제 2 반응 장치 (20)의 제 2 공급구 (21b)에 접속된 보충 라인 (15b)을 통해서 제 2 반응 장치 (20) 중에 공급한다. 이와 같이 새로운 원료 모노머를 제 2 반응 장치 (20)에 별도로 공급함으로써, 제 2 반응 장치 (20)에, 제 1 공급구 (21a)로부터 공급된 중간 조성물을 온도 조절, 바람직하게는 냉각시킬 수 있고, 고품질의 수지 조성물을 얻기 위한 중합 조성물을 얻을 수 있다. 제 2 반응 장치 (20)에 공급되는 모노머의 온도는, 제 2 반응 장치 (20)에 공급되는 시점에서, 바람직하게는 -40 ~ 30 °C, 보다 바람직하게는 -40 ~ 10 °C이며, 게다가, 접속 라인 (15a) 내를 흐르는 중간 조성물, 특히 제 2 반응 장치 (20)의 제 1 공급구 (21a)의 직전의 중간 조성물의 온도보다 90 ~ 190 °C 낮고, 바람직하게는 110 ~ 180 °C 낮은 것이 바람직하다. 제 2 반응 장치 (20)에 공급되는 모노머의 온도가, 접속 라인 (15a) 내를 흐르는 중간 조성물의 온도보다 낮음으로써, 제 2 반응 장치의 온도를 효율적으로 내릴 수 있고, 얻어지는 중합체 조성물의 중합률을 올릴 수 있는 등의 효과가 얻어진다.

[0161] 본 발명에 필수는 아니지만, 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19)를 사용하는 것이 바람직하다. 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19)를 사용하는 경우, 중합 개시제 탱크 (17)로부터 새로운 중합 개시제 (바람직하게는 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물)를 펌프 (19)에 의해, 제 2 반응 장치 (20)에, 접속 라인 (15a)을 통해서 제 1 공급구 (21a)로부터, 혹은 보충 라인 (15b)을 통해 제 2 공급구 (21b)로부터, 혹은 제 3 공급구 (21c)로부터 공급할 수 있고, 이에 따라, 중간 조성물에 새로운 중합 개시제가 첨가된다.

[0162] 또, 접속 라인 (15a)에 냉각 수단으로서 구비될 수 있는 채킷 (16) 또는 냉각기 (40)를 사용하여, 제 1 반응 장치 (10)로부터 발출된 중간 조성물을 제 2 반응 장치 (20)에 공급하기 전에 냉각시킴으로써, 제 2 반응 장치 (20)에서 중합열이 발생해도, 제 2 반응 장치 (20)에 있어서 온도 불균일 상태가 발생하는 것을 회피하면서 연속 중합을 실시하고, 또한, 제 2 반응 장치 (20) 내의 온도를 낮게 억제하면서, 높은 중합률을 달성할 수 있고, 즉 중합체의 생산성을 높게 할 수 있으며, 이 결과, 열 안정성 및 내열성이 우수한 중합체 조성물을 효율적으로 얻을 수 있다. 또, 접속 라인 (15a)에 냉각 수단으로서 구비될 수 있는 채킷 (16) 또는 냉각기 (40)를 사용하여, 중간 조성물의 제 2 반응 장치 (20)로의 공급 온도를 조절함으로써, 그 공급 온도를 일정하게 유지함으로써, 제 2 중합 공정에 있어서의 연속 중합을 보다 안정적으로 실시할 수 있다.

[0163]

제 2 반응 장치 (20) 로의 중합 개시제의 공급에 있어서, 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물을 중합 개시제 탱크 (3 및 17) 에 조합하여 공급하는 경우, 원료 모노머 탱크 (1)로부터의 원료 모노머의 공급 유량 A (kg/h) 와, 보충 라인 (15b) 으로부터 제 2 반응 장치 (20) 로의 원료 모노머의 공급 유량 C (kg/h) 와, 중합 개시제 탱크 (3)로부터의 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (중합 개시제의 함유 비율이 0.002 ~ 10 중량% 인 것.) 의 공급 유량 B<sub>1</sub> (kg/h) 과, 중합 개시제 탱크 (17)로부터의 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (중합 개시제의 함유 비율이 0.002 ~ 10 중량% 인 것.) 의 공급 유량 B<sub>2</sub> (kg/h) 에 대해, 비 (A+B<sub>1</sub>+C) : B<sub>2</sub> 가 80 : 20 ~ 98 : 2 의 범위가 되고, 또한 비 B<sub>1</sub> : B<sub>2</sub> 가 10 : 90 ~ 90 : 10 의 범위가 되도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0164]

또, 원료 모노머 탱크 (1)로부터의 원료 모노머의 공급 유량 A (kg/h) 와, 보충 라인 (15b) 으로부터 제 2 반응 장치 (20) 로의 원료 모노머의 공급 유량 C (kg/h) 의 비 (A : C) 는, 예를 들어 0.95 : 0.05 ~ 0.5 : 0.5, 바람직하게는 0.85 : 0.15 ~ 0.5 : 0.5, 보다 바람직하게는 0.75 : 0.25 ~ 0.55 : 0.45 의 범위인 것이 바람직하다.

[0165]

제 2 중합 공정에 있어서도, 연속 중합은 만액 상태로 실시될 수 있다. 이것은, 연속 괴상 중합에 특히 적합하다. 이 만액 상태에 의해, 반응 장치의 내벽면에 젤이 부착되어 성장한다는 문제나, 이 젤이 반응 혼합물에 혼입함으로써, 최종적으로 얻어지는 중합체 조성물의 품질이 저하된다는 문제가 발생하는 것을, 미연에 방지할 수 있다. 또한, 이 만액 상태에 의해, 반응 장치의 용적 모두를 반응 공간에 유효 이용할 수 있고, 따라서, 높은 생산 효율을 얻을 수 있다.

[0166]

만액 상태는, 제 2 반응 장치 (20) 의 발출구 (21b) 를 본 실시형태와 같이 반응 장치 정부에 위치시킴으로써, 제 2 반응 장치 (20) 로의 공급 및 발출을 연속적으로 실시하는 것만으로 간편하게 실현할 수 있다. 반응 장치 정부에 발출구가 위치하는 것은, 메타크릴산에스테르계 모노머를 연속 중합하는 데에 특히 적합하다.

[0167]

또 제 2 중합 공정에 있어서도, 연속 중합은, 단열 상태로 실시될 수 있는 것이 바람직하다. 이것은, 연속 괴상 중합에 특히 적합하다. 이 단열 상태에 의해, 반응 장치의 내벽면에 젤이 부착되어 성장한다는 문제나, 이 젤이 반응 혼합물에 혼입함으로써, 최종적으로 얻어지는 중합체 조성물의 품질이 저하된다는 문제가 발생하는 것을, 미연에 방지할 수 있다. 또한, 이 단열 상태에 의해, 중합 반응을 안정화시킬 수 있고, 폭주 반응을 억제하기 위한 자기 제어성을 가져올 수 있다.

[0168]

단열 상태는, 제 2 반응 장치 (20) 의 내부의 온도와, 그 외벽면의 온도를 거의 동일하게 함으로써 실현할 수 있다. 구체적으로는, 상기 서술한 제어 수단 (도시하지 않음) 을 이용하여, 재킷 (온도 조절 수단) (23) 에 대해 설정되는 제 2 반응 장치 (20) 의 외벽면의 온도와, 온도 센서 (온도 검지 수단) (T<sub>2</sub>) 에 의해 검지되는 제 2 반응 장치 (20) 내의 온도가 일치하도록, 원료 모노머 및 중합 개시제의 제 2 반응 장치 (20) 로의 공급량을 펌프 (5 ~ 7) 그리고 존재하는 경우에는 펌프 (19) 의 동작을 조정함으로써 실현할 수 있다. 또한, 반응 장치의 외벽면의 온도를, 반응 장치 내의 온도에 비해 지나치게 높게 설정하면, 반응 장치 내에 여분의 열이 가해지기 때문에, 바람직하지 않다. 반응 장치 내와 반응 장치 외벽면의 온도차는 작을수록 바람직하고, 구체적으로는 ±5 °C 정도의 폭으로 조정하는 것이 바람직하다.

[0169]

제 2 반응 장치 (20) 내에서 발생하는 중합열이나 교반열은, 통상적으로 제 2 반응 장치 (20) 로부터 중합체 조성물을 발출할 때에 가져가버린다. 중합체 조성물이 가져가는 열량은, 중합체 조성물의 유량, 비열, 중합 반응의 온도에 의해 정해진다.

[0170]

제 2 중합 공정에 있어서의 연속 중합의 온도는, 제 2 반응 장치 (20) 내의 온도로서 이해된다. 제 2 중합 공정은, 예를 들어 120 ~ 180 °C 의 범위 이내의 온도에서, 바람직하게는 130 ~ 175 °C 의 범위 이내의 온도에서 실시된다. 제 2 중합 공정의 온도는, 제 1 중합 공정에 있어서의 연속 중합과의 온도차를 10 °C 이내로 하는 것이 바람직하다. 제 2 중합 공정에 있어서, 중합 반응에 의해 발생하는 중합열에 의해 온도가 상승할 수 있지만, 접속 라인 (15a) 에서 중간 냉각을 실시하는 것, 및 보충 라인 (15b) 으로부터 원료 모노머를 필요에 따라 냉각시켜 첨가함으로써, 제 2 중합 공정에 있어서의 온도와 제 1 중합 공정에 있어서의 온도의 차를 작게 할 수 있고, 이 결과, 제 1 반응 장치로 저온에서 중합시킨 후에 제 2 반응 장치로 고온에서 중합시킨 경우와 비교하여, 열 안정성 및 내열성이 향상된다.

[0171]

제 2 중합 공정에 있어서의 연속 중합의 압력은, 제 2 반응 장치 (20) 내의 압력으로서 이해된다. 이 압력은, 통상적으로 게이지압으로 1.0 ~ 2.0 MPa 정도이며, 제 1 중합 공정에 있어서의 압력과 동등해도 된다.

[0172] 제 2 중합 공정에 있어서의 연속 중합에 제공되는 시간은, 제 2 반응 장치 (20) 의 평균 체류 시간으로서 이해된다. 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서의 평균 체류 시간은, 중합체 조성물에 있어서의 중합체의 생산 효율 등에 따라 설정될 수 있는 것으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 15 분 ~ 6 시간이다. 제 1 반응 장치 (10) 에 있어서의 평균 체류 시간에 대한 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서의 평균 체류 시간의 비는, 9/1 ~ 1/9 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8/2 ~ 2/8 이다. 제 2 중합 공정에 있어서의 평균 체류 시간은, 제 1 중합 공정에 있어서의 평균 체류 시간과 동등해도 되지만, 그것과 상이한 것이 바람직하다. 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서의 평균 체류 시간은, 펩프 (5 ~ 7) 그리고 존재하는 경우에는 펩프 (19) 를 사용하여 제 2 반응 장치 (20) 로의 원료 모노머 등의 공급량 (공급 유량) 을 변경함으로써 조절할 수 있지만, 제 2 반응 장치 (20) 의 용적에 크게 의존하므로, 후술하는 바와 같이, 제 1 반응 장치 (10) 의 용적 및 제 2 반응 장치 (20) 의 용적을 어떻게 설계할지가 중요하다.

[0173] 이상과 같이 하여 중합체 조성물이 제 2 반응 장치 (20) 의 발출구 (21d) 로부터 연속적으로 발출될 수 있다. 얻어진 중합체 조성물은, 생성한 중합체를 포함하고, 또한, 미반응의 원료 모노머, 미반응의 중합 개시제 및 중합 개시제 분해물 등을 포함할 수 있다.

[0174] 중합체 조성물에 있어서의 중합률은, 본 실시형태를 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 30 ~ 90 중량% 이다. 또한, 중합체 조성물에 있어서의 중합률은, 대체로 중합체 조성을 중의 중합체 함유율에 상당한다. 이 중합률이 높을수록 중합체의 생산성이 높아지는 하지만, 중간 조성물 ~ 중합체 조성물의 점도가 높아져, 큰 교반 동력이 필요해진다. 또, 중합률이 낮을수록 중합체의 생산성이 낮아져, 미반응의 원료 모노머를 회수하기 위한 부담이 커져 버린다. 따라서, 적절한 중합률을 목표 또는 기준으로 설정하는 것이 바람직하다.

[0175] 본 실시형태에 의하면, 원하는 중합률을 달성하면서, 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서의 중합 온도를 낮게 억제 할 수 있도록, 제 2 반응 장치의 공급구 근방에 있어서의 접속 라인 내의 온도가, 제 1 반응 장치의 온도 겸지 수단에 의해 겸지되는 제 1 반응 장치 내의 온도보다 낮은 온도가 되도록, 원료 모노머를 온도 조절, 바람직하게는 냉각시켜 보충 라인 (15b) 으로부터 첨가하고, 및 병용하는 경우에는 접속 라인의 냉각 수단을 제어하고 있고, 이에 따라, 높은 효율로 중간 조성물을 냉각시킬 수 있고, 또한 열 안정성 및 내열성이 우수한 중합체 조성물을 양호한 생산성으로 얻을 수 있다.

[0176] 일반적으로, 중합 온도가 높을수록 얻어지는 중합체의 신디오텍티시티가 낮아지고, 최종적으로 얻어지는 수지 조성물의 내열성이 낮아지는 경향이 있다. 따라서, 내열성이 높은 수지 조성물을 얻으려면, 저온에서 중합시키는 쪽이 바람직하다. 그러나, 종래의 연속 중합 장치 (특허문현 1 및 2) 를 사용하여, 연속 중합을 저온에서 1 단만으로 실시하면, 원하는 중합률을 달성하려면 장시간을 필요로 하기 때문에, 긴 평균 체류 시간을 실현하는 데에 큰 반응 장치, 나아가서는 큰 스페이스를 필요로 하여, 효율적이지 않다. 또, 평균 체류 시간이 필요 이상으로 길어지면, 다이머, 트리머 등의 올리고머의 생성량이 많아져, 중합체 조성물로부터 얻어지는 수지 조성물의 내열성이 저하될 우려도 있다.

[0177] 게다가, 중합 개시제의 양은, 중합 온도, 원하는 중합률 및 평균 체류 시간 등의 다른 조건에 따라 설정될 수 있고, 중합 온도가 낮을수록, 또, 평균 체류 시간이 짧을수록 원하는 중합률을 달성하려면 중합 개시제의 양이 많아지지만, 중합 개시제의 양이 많아질수록, 불안정한 불포화 결합으로 이루어지는 중합 정지 단부 (말단 폴리머) 가 중합체 조성을 중에 많이 잔존하므로, 최종적으로 얻어지는 수지 조성물의 열 안정성이 낮아지는 경향이 있다. 또, 중합 온도가 지나치게 높아도, 중합 개시제에서 기인하는 불포화 결합으로 이루어지는 중합 정지 단부 (말단 폴리머) 가 중합 조성을 중에 많이 생성되게 되어, 최종적으로 얻어지는 수지 조성물의 열 안정성이 낮아지는 경향이 있다.

[0178] 예를 들어, 본 실시형태에서는, 제 1 중합 공정에서 소정 범위의 온도 (예를 들어, 120 ~ 180 °C) 에서 연속 중합시키고, 그 후, 제 2 중합 공정에서 제 1 중합 공정과 동등한 범위의 온도 (예를 들어, 120 ~ 180 °C) 에서 추가로 연속 중합시킬 수 있다. 구체적으로는, 제 1 반응 장치와 제 2 반응 장치 사이의 접속 라인에서 냉각 공정을 실시하고, 또한 제 2 반응 장치에 새로운 원료 모노머 및 새로운 중합 개시제를 첨가함으로써, 제 1 중합 공정의 연속 중합의 온도와 제 2 중합 공정의 연속 중합의 온도의 차를 작게 한 다음에, 단열 중합을 실시할 수 있다. 이 결과, 연속 중합을 1 단으로 저온에서 실시한 경우에 비해 작은 스페이스에서 효율적으로 실시할 수 있고, 연속 중합을 1 단으로 고온에서 실시한 경우에 비해 내열성이 높고, 단열 중합에 의한 겔 등의 불순물이 적은 수지 조성물을 얻는 데에 적합한 중합체 조성물을 얻을 수 있다.

[0179] 또 예를 들어, 본 실시형태에서는, 제 1 중합 공정에서 연속 중합에 제공되는 시간과, 제 2 중합 공정에서 연속 중합에 제공되는 시간을 다르게 할 수 있다. 구체적으로는, 제 1 반응 장치의 용적과 제 2 반응 장치의 용

적이 상이하도록 설계함으로써, 제 1 반응 장치의 평균 체류 시간과 제 2 반응 장치의 평균 체류 시간을 다르게 할 수 있다. 또, 제 2 반응 장치에 새로운 원료 모노머를 첨가하고, 게다가, 새로운 중합 개시제를 원료 모노머와 함께 첨가함으로써도, 제 1 반응 장치의 평균 체류 시간과 제 2 반응 장치의 평균 체류 시간을 다르게 할 수 있다. 평균 체류 시간을 길게 한 경우, 반응 장치에 공급하는 중합 개시제의 양을 보다 줄일 수 있으므로, 제 1 반응 장치 및 제 2 반응 장치에 있어서의 체류 시간 및 중합률을 제어함으로써, 수지 조성물 전체의 열 안정성을 조정하여, 열 안정성이 높은 수지 조성물을 얻는 데에 적합한 중합체 조성물을 얻을 수 있다.

[0180] 제 1 중합 공정 및 제 2 중합 공정에서 중합 반응 조건을 각각 어떻게 설정할지는, 생성하는 중합체, 사용하는 원료 모노머 및 중합 개시제, 소망되는 내열성, 열 안정성 및 생산 효율 등에 따라 다를 수 있다.

· 탈휘 공정

[0182] 제 2 반응 장치 (20)의 발출구 (21b)로부터 발출된 중합체 조성물 (중합 시럽)은, 상기 서술한 바와 같이, 생성한 중합체 외에, 미반응의 원료 모노머 및 중합 개시제 등을 포함할 수 있다. 이러한 중합체 조성물은, 본 실시형태를 한정하는 것은 아니지만, 탈휘 등에 제공하여 원료 모노머를 분리 회수하는 것이 바람직하다.

[0183] 구체적으로는, 발출구 (21d)로부터 발출한 중합체 조성물을 발출 라인 (25)을 통해 예열기 (31)에 이송한다.

중합체 조성물은, 예열기 (31)로, 미반응의 원료 모노머를 주로 하는 휘발성 성분의 휘발에 필요한 열량의 일부 또는 전부가 부여된다. 중합체 조성물은, 그 후, 압력 조정 밸브 (도시하지 않음)를 통해서 탈휘 압출기 (33)에 이송되고, 탈휘 압출기로 휘발성 성분이 적어도 부분적으로 제거되고, 잔부의 압출물은 펠릿상으로 성형되어, 취출 라인 (35)으로부터 취출될 수 있다. 이에 따라, 바람직하게는 메타크릴산에스테르계 폴리머를 포함하는 수지 조성물이 펠릿의 형태로 제조될 수 있다.

[0184] 상기 중합체 조성물의 이송 방법으로는, 일본 특허공보 평4-48802호에 기재된 방법이 적합하다. 또, 탈휘 압출기를 사용한 방법으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 평3-49925호, 일본 특허공보 소51-29914호, 일본 특허공보 소52-17555호, 일본 특허공보 평1-53682호, 일본 공개특허공보 소62-89710호 등에 기재된 방법이 적합하다.

[0185] 또, 상기 탈휘 압출기로 중합체 조성물을 탈휘 압출할 때에, 또는 그 후에, 필요에 따라, 고급 알코올류, 고급 지방산 에스테르류 등의 미끄러짐제, 자외선 흡수제, 열 안정제, 착색제, 대전 방지제 등을, 중합체 조성물 또는 압출물에 첨가하여 수지 조성물에 포함시킬 수 있다.

[0186] 탈휘 압출기 (33)로 제거된 휘발성 성분은, 미반응의 원료 모노머를 주성분으로 하고, 원료 모노머에 원래 포함되는 불순물, 필요에 따라 사용되는 첨가제, 중합 과정에서 생성되는 휘발성 부생성물, 다이머 및 트리머 등의 올리고머, 중합 개시제 분해물 등의 불순물 등을 포함한다. 일반적으로, 불순물의 양이 증가하면, 얻어지는 수지 조성물이 착색되므로 바람직하지 않다. 그래서, 탈휘 압출기 (33)로 제거된 휘발성 성분 (미반응의 원료 모노머를 주성분으로 하고, 상기와 같은 불순물 등을 포함한다)을 모노머 회수탑 (도시하지 않음)에 통과시키고, 모노머 회수탑에서 증류나 흡착 등의 수단에 의해 처리하여, 상기 휘발성 성분으로부터 불순물을 제거해도 되고, 이에 따라, 미반응의 원료 모노머를 고순도로 회수할 수 있고, 중합용의 원료 모노머로서 적합하게 재이용할 수 있다. 예를 들어, 모노머 회수탑에서는, 연속 증류에 의해 모노머 회수탑의 탑 꼭대기로부터의 유출액 (留出液)으로서 미반응의 원료 모노머를 고순도로 회수하고, 회수 탱크 (37)에 저류하고 나서, 원료 모노머 탱크 (1, 2)에 이송하여 리사이클해도 되고, 회수 탱크 (37)에 저류하는 일 없이, 원료 모노머 탱크 (1)에 이송하여 리사이클해도 된다. 한편, 모노머 회수탑에서 제거된 불순물은, 폐기물로서 폐기될 수 있다.

[0187] 또한, 회수한 원료 모노머는, 회수 탱크 (37)나 원료 모노머 탱크 (1, 2)에서 중합 반응이 진행하지 않도록, 회수 탱크 (37) 또는 원료 모노머 탱크 (1, 2)에서 중합 금지제를, 예를 들어 원료 모노머에 대해 2 ~ 8 중량 ppm의 비율로 존재시키는 것이 바람직하며, 게다가, 회수 탱크 (37)나 원료 모노머 탱크 (1, 2)의 기상부의 산소 농도를 2 ~ 8 체적%로 설정하면 보다 바람직하다. 또, 회수 탱크 (37)에서 장기간에 걸쳐 보존하고자 하는 경우에는, 예를 들어 0 ~ 5 °C의 저온에서 저류하는 것이 바람직하다.

[0188] 본 실시형태에 있어서는, 제 1 반응 장치 및 제 2 반응 장치 모두가 연속 괴상 중합을 실시하기 위해서 사용되는 연속 괴상 중합 장치에 대하여 설명하였다. 그러나, 본 발명의 연속 중합 장치는 이것에 한정되지 않고, 제 1 반응 장치 및 제 2 반응 장치의 일방 또는 쌍방이, 연속 용액 중합을 실시하기 위해서 사용되는 것이어도 된다. 이러한 양태에 있어서는, 용액 중합을 위해서 용매가 사용되기 때문에, 연속 중합 장치는, 도 1 ~ 3 을 참조하여 상기 서술한 연속 중합 장치와 동일한 구성에 더하여, 용액 중합을 실시하는 소정의 반응 장치에

용매를 공급하기 위해서, 용매 탱크 그리고 이것에 부수하는 공급 라인 및 펌프 (공급 수단)를 추가로 구비한다. 이들 용매 탱크 그리고 이것에 부수하는 공급 라인 및 펌프 (공급 수단)로는, 특별히 한정되는 것이 아니라, 종래 이용되고 있는 것과 동일한 것을 사용할 수 있다. 용매는, 용액 중합을 실시하는 소정의 반응 장치에, 원료 모노머 및/또는 중합 개시제와 혼합한 다음에 공급해도 되고, 혹은, 용액 중합을 실시하는 소정의 반응 장치에 직접 공급해도 된다. 상기 소정의 반응 장치에 있어서, 중합 공정은, 중합 반응에 용매가 사용되는 것 이외는, 도 1 ~ 3 을 참조하여 상기 서술한 중합 공정과 동일하게 실시될 수 있다. 용매로는, 용액 중합 반응의 원료 모노머 등에 따라 적절히 설정되는 것으로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 메틸이소부틸케톤, 메틸알코올, 에틸알코올, 옥탄, 데칸, 시클로헥산, 데칼린, 아세트산부틸, 아세트산펜틸 등을 들 수 있다. 용액 중합을 실시하는 소정의 반응 장치로의 원료 모노머의 공급 유량 D (kg/h) 와, 그 소정의 반응 장치로의 용매의 공급 유량 E (kg/h) 의 비 D : E 는, 이것에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 70 : 30 ~ 95 : 5 이며, 바람직하게는 80 : 20 ~ 90 : 10 이다.

[0189] 이상, 본 발명의 실시형태를 통해, 본 발명의 연속 중합 장치 및 중합체 조성물의 제조 방법에 대하여 상세히 서술하였다. 본 발명에 의하면, 신규 연속 중합 장치가 제공되고, 이러한 연속 중합 장치를 사용하면, 적어도 제 1 반응 장치 및 제 2 반응 장치를 사용하여 중합을 적어도 2 단으로 적렬적으로 실시할 수 있으므로, 제 1 중합 공정과 제 2 중합 공정에서 중합 반응 조건, 구체적으로는 온도, 시간 (평균 체류 시간) 및 중합 개시제 (원료 모노머에 대한 중합 개시제의 비율)의 양 등을 개별적으로 설정할 수 있고, 제 2 반응 장치에 있어서의 원하는 중합 온도 및 중합률에 따라, 원료 모노머를 보충 라인으로부터 필요에 따라 온도 조절, 바람직하게는 냉각시키면서 제 2 반응 장치에 첨가할 수 있고, 및 병용하는 경우에는 접속 라인의 냉각 수단을 제어하여, 제 2 반응 장치의 제 1 공급구 근방에 있어서의 접속 라인 내의 온도가, 제 1 반응 장치의 온도 겹지 수단에 의해 겹지되는 제 1 반응 장치 내의 온도보다 낮은 온도가 되도록 함으로써, 최종적으로 얻어지는 수지 조성물에 포함되는 중합체의 신디오텍티시티를 제어할 수 있고, 높은 내열성 및 열 안정성을 갖는 수지 조성물을 얻는 데에 적합한 중합체 조성물을 보다 효율적으로 제조할 수 있다.

[0190] 또한, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되지 않고, 각종 개변이 가능하다. 예를 들어, 3 개 이상의 반응 장치를 사용하여, 중합을 3 단 이상으로 적렬적으로 실시해도 된다. 또, 본 발명의 중합체 조성물의 제조 방법은, 바람직하게는 본 발명의 연속 중합 장치를 사용하여 연속적으로 실시되지만, 배치식으로 실시해도 된다.

[0191] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물은 성형체의 재료로서 적합하게 이용될 수 있으며, 이에 따라 얻어진 성형체는 높은 내열성 및 열 안정성을 갖는다는 이점이 있다. 예를 들어, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물 (보다 상세하게는, 탈휘 후의 수지 조성물) 을, 단독으로, 또는 임의의 적절한 다른 성분과 함께, 사출 성형, 압출 성형 등의 임의의 성형 방법으로 성형하여, 성형체를 얻을 수 있다. 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물은, 사출 성형에 의해 성형체를 얻는 경우에 바람직하게 이용되며, 실버 스트릭스의 발생을 억제하고, 양호한 성형성으로 성형체를 얻을 수 있다. 특히, 메타크릴산에스테르계 폴리머를 포함하는 수지 조성물은, 우수한 투명성을 갖고 있기 때문에, 이것을 사출 성형하여 얻어지는 성형체는, 투명성이 높고, 또한, 실버 스트릭스의 발생이 억제되고, 양호한 성형성을 갖기 때문에, 각종 액정 디스플레이의 백라이트 유닛의 부재 등에 사용되는 도광판이나, 테일 램프 커버, 헤드 램프 커버, 바이저 및 미터 패널 등의 차량용 부재로서 바람직하게 이용된다.

[0192] 사출 성형은, 적어도 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물을 용융 상태로 소정 두께의 형 (型)에 충전 (사출) 하고, 이어서 냉각 후, 성형된 성형체를 탈형함으로써 실시할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물 (보다 상세하게는, 탈휘 후의 수지 조성물) 을 단독으로, 또는 임의의 적절한 다른 성분과 함께, 호퍼로부터 성형기에 투입하고, 스크루를 회전시키면서 후퇴시켜, 성형기의 실린더 내에 수지 조성물을 계량하고, 실린더 내에서 그 수지 조성물을 용융시키고, 용융한 수지 조성물을 압력을 가하면서 형 (예를 들어, 금형) 내에 충전하고, 형이 충분히 식을 때까지 일정 시간 보압 (保壓) 한 후, 형을 열어 성형체를 취출함으로써, 성형체를 제조할 수 있다.

[0193] 따라서, 본 발명의 다른 요지에 의하면, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물로부터 얻어지는 성형체도 또한 제공된다. 또한, 본 발명의 성형체를 중합체 조성물로부터 제조할 때의 여러 조건 (예를 들어, 사출 성형의 경우, 성형 재료의 용융 온도, 성형 재료를 형에 사출할 때의 형 온도, 수지 조성물을 형에 충전한 후, 보압할 때의 압력 등)에 대해서는, 적절히 설정하면 되고, 특별히 한정되지 않는다.

#### 산업상 이용가능성

[0194] 본 발명은, 메타크릴산에스테르계 폴리머를 포함하는 수지 조성물을 얻는 데에 적합한 중합체 조성물을 제조하

는 데에 이용 가능하다.

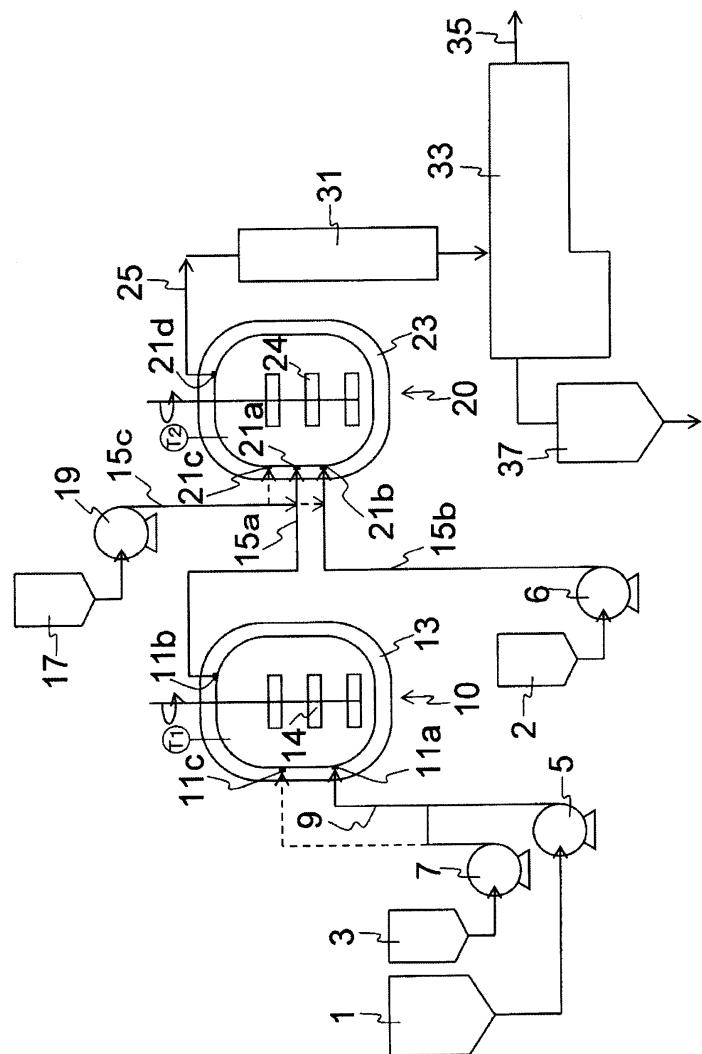
### 부호의 설명

[0196]

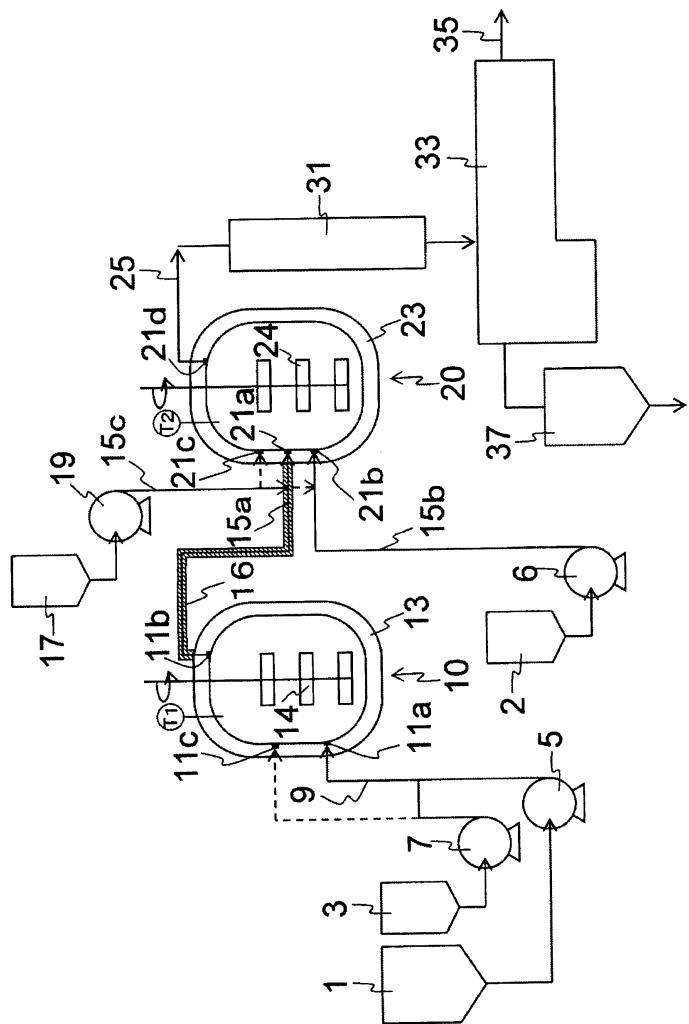
- 1 : 원료 모노머 탱크 (원료 모노머의 공급원)
- 2 : 원료 모노머 탱크 (원료 모노머의 공급원)
- 3 : 중합 개시제 탱크 (중합 개시제 및 경우에 따라 원료 모노머의 공급원)
- 5 ~ 7 : 펌프
- 9 : 원료 공급 라인
- 10 : 제 1 반응 장치
- 11a : 공급구
- 11b : 발출구
- 11c : 다른 공급구
- 13 : 재킷 (온도 조절 수단)
- 14 : 교반기
- 15a : 접속 라인
- 15b : 보충 라인
- 15c : 공급 라인
- 16 : 재킷 (냉각 수단)
- 17 : 중합 개시제 탱크 (새로운 중합 개시제 및 경우에 따라 원료 모노머의 공급원)
- 19 : 펌프
- 20 : 제 2 반응 장치
- 21a : 제 1 공급구
- 21b : 제 2 공급구
- 21c : 제 3 공급구
- 21d : 발출구
- 23 : 재킷 (온도 조절 수단)
- 24 : 교반기
- 25 : 발출 라인
- 31 : 예열기
- 33 : 탈휘 압출기
- 35 : 취출 라인
- 37 : 회수 탱크
- 40 : 냉각기 (냉각 수단)
- $T_1, T_2$  : 온도 센서 (온도 검지 수단)

도면

도면1



## 도면2



## 도면3

